ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. RIOU - COMTET

SUJET : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE TRANSLATION DES PREDISSOCIATIONS DES IONS MOLECULAIRES HeH^+ et N_2^+ ET DES DISSOCIATIONS DES IONS N_2^+ et NO^+ PAR COLLISION SUR UNE CIBLE ATOMIQUE.

soutenue le 6 juillet 1982 devant la Commission d'examen

MM. J.C. LEHMANN Président

J. BAUDON

R. BOTTER

R.J. CHAMPEAU

M. DUCLOY

P. FOURNIER

J.P. ZIESEL.

ORSAY
n° d'ordre :

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

PAR

G. RIOU - COMTET

SUJET : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE TRANSLATION DES PREDISSOCIATIONS DES IONS MOLECULAIRES HeH^+ et N_2^+ ET DES DISSOCIATIONS DES IONS N_2^+ et NO^+ PAR COLLISION SUR UNE CIBLE ATOMIQUE.

soutenue le 6 juillet 1982 devant la Commission d'examen

MM. J.C. LEHMANN Président

J. BAUDON

R. BOTTER

R.J. CHAMPEAU

M. DUCLOY

P. FOURNIER

J.P. ZIESEL.

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je remercie Messieurs Jean DURUP et Michel BARAT de m'avoir accueillie, le premier au Laboratoire des Collisions Ioniques, le second au Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires qui a regroupé plusieurs équipes de recherches.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du groupe de recherche dirigé par Monsieur Paul FOURNIER ; qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour les idées, les encouragements et l'aide qu'il m'a apportés durant notre collaboration. Je lui exprime aussi toute ma reconnaissance pour les modifications du manuscrit qu'il m'a suggérées.

Madame Jeanne BROUARD a participé à l'obtention des résultats expérimentaux sur l'ion moléculaire HeH^+. Elle a effectué ainsi que Madame Bernadette LASSIER-GOVERS les calculs de positions énergétiques et durées de vie des états quasi liés de HeH^+ appelés "résultats d'ORSAY" dans cette thèse. Madame LASSIER - GOVERS a participé à l'exploitation des résultats expérimentaux et a déterminé les sections efficaces d'excitation collisionnelle. Je les remercie chaleureusement pour leur collaboration fructueuse.

Je remercie Messieurs Jean DURUP, Gérard PARLANT et Robert LEROY pour nous avoir communiqué leurs programmes de calcul.

Messieurs Boussad BENALI, Angel ABADIA et Michel LECAS nous ont, par la qualité et l'efficacité de leur aide technique, permis de réaliser ces expériences ; qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Hélène LEFEVRE-BRION pour la grande disponibilité avec laquelle elle m'a communiqué son expérience des mécanismes de prédissociation.

Je remercie Messieurs Jacques BAUDON, Tom GOVERS et Madame Maryse GERARD-AÏN pour la clarté des discussions que nous avons eues.

./.

Je remercie Monsieur LEHMANN, qui fût mon parrain au C.N.R.S. pour l'intérêt avec lequel il a suivi le déroulement de ce travail.

Je remercie Messieurs René BOITIER, René-Jean CHAMPEAU, Martial DUCLOY et Jean-Pierre RIESEL qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie, sans pouvoir tous les citer, les techniciens qui nous ont aidés à diverses occasions. Que Monsieur Victor MOULANIER soit remercié pour la gentillesse avec laquelle il a réalisé les dessins de cette thèse. Je remercie Madame Renée AMBROISE pour la patience avec laquelle elle est venue à bout de la tâche ingrate de dactylographie du manuscrit.

Je remercie aussi Horst FROELICH, Chantal DOUSSOT et Elizabeth RICHARD pour l'ambiance amicale qu'ils ont su créer.

P L A N

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 5

LIMITES ET POSSIBILITES DE LA TECHNIQUE DE SPECTROSCOPIE DE TRANSLATION APPLIQUEE A LA MESURE DES DISTRIBUTIONS D'ENERGIE DES FRAGMENTS DE DISSOCIATION D'IONS MOLECULAIRES DIATOMIQUES

I - DESCRIPTION DE LA METHODE 7

A - Application à la prédissociation 7

1 - Réduction de la distribution de vitesse des ions métastables 9

2 - Mesure des énergies cinétiques des fragments de prédissociation 10

3 - Mesure des durées de vie 14

3 - 1 - Localisation du lieu de formation des fragments

3 - 2 - Fenêtre des durées de vie de l'appareil

3 - 3 - Mesure approchée de la durée de vie absolue d'un état métastable prédissociatif

3 - 4 - Mesure précise des différences de largeur des états métastables

4 - Mesure des peuplements relatifs initiaux 22

B - Application aux (pré) dissociations par collision sur une cible atomique 23

1 - Excitation vers un état métastable prédissociatif

2 - Excitation vers un continuum de dissociation

II - APPAREILLAGE 25

1 - Production d'un faisceau d'ions de masse et d'énergie donnée 27

2 - Système de discrimination angulaire et alignement 33

3 - Analyse , détection et comptage des ions

Pages

III - FONCTION INSTRUMENTALE POUR LES RAIES DE PREDISSOCIATION 41

1 - Etude des raies de prédissociation dans un cas modèle 41

2 - Simulation complète des raies par un calcul de Monte-Carlo 45

2 - 1 -Description de la simulation

2 - 2 -Etude des raies de prédissociation

IV - FONCTION INSTRUMENTALE POUR LES DISTRIBUTIONS D'ENERGIE DES FRAGMENTS DE DISSOCIATION PAR COLLISION 53

1 - Détermination des sections efficaces à partir de l'efficacité de détection de l'appareillage 55

2 - Méthode de convolution 56

CHAPITRE 2

PREDISSOCIATION PAR ROTATION DE L'ION MOLECULAIRE HeH^+

I - INTRODUCTION 57

1 - Importance de l'ion moléculaire HeH^+ et données existantes 57

2 - Historique de l'interprétation de structures dans la distribution d'énergie cinétique des fragments H^+ de dissociation de HeH^+ 59

II - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES POSITIONS ENERGETIQUES ET DES LARGEURS DES ETATS QUASI LIES 61

1 - Déroulement d'une expérience 61

2 - Mesure des énergies cinétiques 67

3 - Etude expérimentale sur les durées de vie des états métastables 71

3 - 1 - Mesure des distributions d'énergie des ions fragments pour différents temps de vol $t_0(\alpha)$ de la source à la chambre de localisation 71

3 - 2 - Détermination approchée des durées de vie et abondance dans la source des états métastables 79

3 - 3 - Principe d'une mesure des différences de largeur des états métastables 85

3 - 4 - Encadrement de la durée de vie de l'état (v = 4 J = 17) et mesure précise de la différence de largeur des états (v = 4 J = 17) et (v = 3 J = 19) 91

3 - 5 - Mesure des différences entre la largeur de l'état (v = 3 J = 19) et celles des états (v = 2 J = 21), (v = 1 J = 23) et (v = 0 J = 25) 94

3 - 6 - Durée de vie des états (v = 0 J = 25), (v = 1 J = 23) et (v = 2 J = 21) 97

3 - 7 - Estimation des peuplements relatifs des états métastables 97

3 - 8 - Comparaison aux autres résultats expérimentaux 99

III - DETERMINATION NUMERIQUE DES POSITIONS ENERGETIQUES ET DES LARGEURS DES ETATS QUASI LIES 100

1 - Méthode semi classique 101

2 - Méthode quantique 104

3 - Méthode quantique avec condition limite 109

4 - Calcul des états quasi liés de HeH^+ 112

IV - COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AUX VALEURS CALCULEES 122

V - PEUPLEMENT ET MODE DE FORMATION DES ETATS QUASI LIES 125

CHAPITRE 3

ETUDE DU TRANSFERT DE CHARGE PREDISSOCIATIF He^+, N_2 AUX ENERGIES QUASI THERMIQUES PAR LA MESURE DE LA DISTRIBUTION D'ENERGIE DES FRAGMENTS 133

I - EXPERIENCE 133

1 - Test de l'efficacité du transfert de charge

2 - Distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation spontanée de N_2^+ 137

3 - Durée de vie et peuplement de l'état métastable 141

II - EXAMEN DES ETATS MOLECULAIRES POUVANT ENERGETIQUEMENT CORRESPONDRE A L'ETAT METASTABLE OBSERVE 143

1 - Spin et symétrie des états électroniques de N_2^+ formés par transfert de charge 144

2 - Durée de vie radiative des états $^2\Pi_g(2)$, $^2\Delta_u(1)$ et $^2\phi_g(1)$ 145

3 - Durée de vie de prédissociation des états $^2\Pi_g(2)$, $^2\Delta_u(1)$ et $^2\phi_g(1)$ 148

III - DISCUSSION 156

CHAPITRE 4

DISSOCIATIONS D'IONS MOLECULAIRES DIATOMIQUES PAR COLLISION SUR UNE CIBLE GAZEUSE 163

I - INTRODUCTION 163

1 - approximation des basses énergies de collision 165

2 - approximation des hautes énergies de collision 166

2.1 - excitation électronique 167

2.2 - excitation vibrationnelle 169

3 - approximation des énergies de collision intermédiaires 172

4 - approche expérimentale 174

II - DISSOCIATION PAR COLLISION DE N_2^+ 177

1 - distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation par collision de N_2^+ 178

1 .1 - description des résultats expérimentaux 178

1. 2 - estimation de la composition du faisceau 193

1. 3 - transformation des spectres expérimentaux 196

2 - rappel des résultats expérimentaux obtenus sur les états excités de N_2^+ par spectroscopie optique et électronique 196

3 - interprétation 201

3. 1 - Structures de positions énergétiques W inférieures à 2 eV

3 . 2- Structures de position énergétique comprise entre 4 et 8 eV 203

3. 3 - Comparaison de la section efficace expérimentale aux sections efficaces d'excitation électronique calculées

III - DISSOCIATION PAR COLLISION DE NO^+ 215

1 - Rappel des résultats expérimentaux précédents 215

2 - Estimation du peuplement initial des ions NO^+ 216

3 - Résultats expérimentaux 217

4 - Discussion 222

CONCLUSION 227

ANNEXE 1: APPLICATION DE LA METHODE MONTE-CARLO A LA SIMULATION D'UNE EXPERIENCE DE SPECTROSCOPIE DE TRANSLATION 229

A1 - 1 Détail des calculs de la simulation 230

A1 - 2 Diminution du temps de calcul sur ordinateur par la détermination des intervalles de variations des angles θ_o et ϕ_o 238

A1 - 21 Le système de discrimination angulaire a la symétrie de révolution 238

A1 - 22 La fente d'entrée du secteur électrostatique croise le dernier diaphragme circulaire 244

A1 - 3 Diminution du temps de calcul sur ordinateur par l'utilisation d'une séquence de Halton dispersée 251

ANNEXE 2: DENSITE D'ETATS ET NORMALISATION DES FONCTIONS D'ONDE CONTINUES D'UNE MOLECULE. 253

ANNEXE 3: RAPPEL SUCCINCT SUR LES DUREES DE VIE RADIATIVES DES IONS MOLECULAIRES 255

REFERENCES 257

INTRODUCTION

Aston [a] a été l'un des premiers à observer avec un spectromètre magnétique des structures larges apparaissant à des masses non entières. Ces structures, appelées "bandes d'Aston", ont très vite été attribuées aux fragments de décomposition d'ions moléculaires parents formés dans la source. Cette technique est maintenant couramment utilisée pour l'identification et la détermination de la structure de nombreux composés chimiques (spectroscopie de translation [b], M.I.K.E.S.(Molecular Ion Kinetic Energy Spectroscopy)[c] et L.I.K.E.S. [d] (Laser Ion Kinetic Energy Spectroscopy).. . La distinction de certains ions AB^+ de masses voisines, N_2^+ et CO^+ par exemple, demanderait l'utilisation de spectromètres de masse à haute résolution. La spectroscopie de tranlation résoud simplement cette difficulté puisque les fragments de dissociation par collision sur une cible (photon, électron, atome) ont respectivement les masses 14 (N^+), 12 (C^+) et 16 (O^+) Ces fragments A^+, de même masse que certains ions primaires formés dans la source d'ions du spectromètre de masse, s'en distinguent cependant par leur énergie cinétique. Lorsqu'on utilise un spectromètre magnétique, ils apparaissent aux masses "apparentes" :

$$m_{app} = m_{A+}^2 / m_{AB+}$$

D'autre part, la détection des fragments de décomposition d'un composé chimique permet de remonter à sa structure stéréochimique.

Ultérieurement, plusieurs groupes d'expérimentateurs et de théoriciens se sont intéressés à la mesure et au calcul des distributions d'énergie cinétique emportées par le fragment de dissociation. Les premiers efforts ont porté sur la mesure des distributions d'énergie cinétique des fragments H^+ et H d'ions parents H_2^+ afin de déterminer les mécanismes régissant l'excitation dissociative par collision sur une cible. Une application de ces études est la production de faisceaux de fragments neutres rapides utilisés pour le "chauffage" des plasma thermonucléaires : ces neutres ne sont pas déviés par le champ magnétique de confinement. Dans le cas de H_2^+, la mesure expérimentale et les calculs théoriques des distributions doublement différentielles en angle et en énergie des fragments , recherche fondamentale sous-tendue par une possibilité d'application pratique, ont permis d'envisager et de tester de nombreux

modèles collisionnels. Le but recherché est de trouver des lois simples expliquant les contributions relatives des différents types de mécanismes de dissociation : dissociation par transition électronique ou dissociation ro-vibrationnelle. L'extension de ces études à d'autres ions que H_2^+ soulève des problèmes tant théoriques qu'expérimentaux. L'interprétation des résultats expérimentaux est en effet délicate puisque l'identification des réactions demande la connaissance des courbes et surfaces de potentiel du système réactionnel et des variations du moment de transition entre l'état stable et dissociatif en fonction de l'énergie de collision et de la distance internucléaire. Elle présuppose aussi la connaissance des niveaux d'énergie électroniques et vibrationnels de l'ion moléculaire projectile qui est généralement préparé de façon non sélective dans une source d'ions.

Nous avons repris l'étude de la dissociation d'ions moléculaires diatomiques par collision sur un atome. Nos efforts ont porté sur une mesure plus exacte et plus fine des distributions énergétiques des fragments et des pertes d'énergie cinétique des ions parents. Pour rendre les résultats plus aisément exploitables, nous avons essayé de préparer les ions parents dans des états électroniques bien déterminés par réaction de transfert de charge. La dissociation d'un ion diatomique rapide par collision sur une cible peut être décrite en deux étapes, la première étape étant définie comme une diffusion inélastique de l'ion vers un état dissociatif et la deuxième étant la fragmentation. Nous avons interprété nos résultats en supposant que la cible joue essentiellement le rôle de spectateur perturbateur permettant le transfert d'énergie cinétique de translation en énergie d'excitation interne. Nous observons des processus qui s'accompagnent d'une déviation négligeable du centre de masse de l'ion ce qui permet de transformer aisément les distributions de vitesse mesurées dans le référentiel du laboratoire en distribution d'énergie d'éjection des fragments dans le référentiel lié à l'ion moléculaire. Nous comparons les résultats obtenus à la section efficace d'excitation électronique calculée dans une approximation dite d'énergie intermédiaire, qui ne fait intervenir que les états attractifs et dissociatifs de l'ion projectile, le moment de transition intervenant comme paramètre d'ajustement. Rappelons que,

dans le cas d'un impact photonique, la symétrie des états moléculaires formés suivant la polarisation de la lumière a été explicitée par Bergsohn et Zare. Il n'existe pas pour l'impact sur un atome de règles de sélection aussi restrictives ce qui permet par contre la formation d'états excités non observables en spectroscopie optique. D'autre part, l'impact à haute énergie de collision sur une cible atomique permet des transferts d'énergie que les sources actuelles de rayonnement ne peuvent couvrir.

Parmi les mécanismes de dissociation, la prédissociation occupe une place prépondérante. La prédissociation d'une molécule diatomique résulte du couplage d'un état attractif et d'un continuum de dissociation. Ce couplage responsable de la dissociation de la molécule s'accompagne du déplacement et de l'élargissement des niveaux de vibration rotation de l'état attractif. La désexcitation de ces niveaux s'effectue par transition non radiative et par prédissociation, compétition qui explique la diminution d'intensité des raies d'émission. L'énergie absorbée par la molécule lors de son excitation peut être restituée aux fragments sous forme d'énergie cinétique et d'énergie interne. De nombreux états électroniques entièrement prédissociés ne peuvent être observés en spectroscopie d'émission. Cet obstacle est levé si l'on étudie le phénomène physique qui caractérise vraiment une prédissociation : les fragments sont émis avec des énergies cinétiques discrètes qui caractérisent chaque niveau prédissocié. La mesure de ces énergies cinétiques est une véritable spectroscopie de translation des états prédissociés. De telles mesures longtemps considérées comme impossibles ont été réalisées grâce à une collaboration étroite entre le laboratoire du F.O.M. Institut d'Amsterdam et celui des collisions d'Orsay. Le transfert de l'énergie d'excitation de la molécule en énergie cinétique ou énergie interne des fragments est d'une grande importance pour le bilan des réactions chimiques et il ne faut pas oublier ses implications en astrophysique puisque les vitesses des fragments peuvent être supérieures aux vitesses de satellisation (11.2 km/s pour la terre).

Le travail que nous présentons a été réalisé à l'aide d'un nouvel appareil que nous avons mis au point, appareil plus performant par la sélection draconienne des ions fragments émis dans la direction de vol des ions parents. Ce mémoire est divisé en deux parties. La première traite des dissociations spontanées : il s'agit de la dissociation d'ions moléculaires de longue durée de vie formés dans une source

d'ions par impact électronique, réaction chimique ou réaction de transfert de charge à basse énergie et qui se dissocient en vol le long de l'appareil en l'absence d'intéraction collisionnelle avec une cible. Nous détaillerons les prédissociations par effet tunnel à travers une barrière de potentiel centrifuge et les prédissociations par couplage électronique. La deuxième partie traite des dissociations par collision d'ions rapides sur un gaz.

CHAPITRE 1

Limites et possibilités de la technique de spectroscopie de translation appliquée à la mesure des distributions d'énergie des fragments de dissociation d'ions moléculaires diatomiques.

La spectroscopie de translation est une technique qui permet la mesure des énergies cinétiques discrètes et des distributions d'énergie de fragments de dissociation. Elle est applicable à l'étude de nombreux processus pour lesquels elle offre une voie d'approche originale.Sur la figure (1) on trouvera quelques-uns de ces processus qui donnent naissance à des fragments d'énergies cinétiques discrètes ; les mécanismes en jeu sont décrits brièvement à l'aide des courbes de potentiel.

La prédissociation d'une molécule diatomique(fig.1a) est une résonance énergétique entre un niveau discret et un continuum de dissociation. Lors de la dissociation, l'excès d'énergie interne de la molécule par rapport à la somme des énergies internes des fragments infiniment éloignés l'un de l'autre est transformée progressivement en énergie cinétique de ces fragments. L'énergie de vibration-rotation de la molécule dans son état électronique initial et les états électroniques des fragments sont définis à leur largeur près. L'excès discret d'énergie interne se retrouve totalement sous forme d'énergie cinétique discrète des fragments. La mesure de ces énergies cinétiques caractérise donc les niveaux des états métastables prédissociatifs. Lors de la prédissociation d'une molécule polyatomique, l'énergie interne en excès est aussi partiellement redistribuée sous forme d'énergie d'excitation rovibronique des fragments moléculaires. En cas de dissociation par collision sur une cible gazeuse, soit un état métastable vis-à-vis de la prédissociation est peuplé et on se ramène au cas précédent, soit la collision excite l'ion vers un continuum de dissociation. La probabilité de transition vers cet état dissociatif dépend en particulier du recouvrement des fonctions d'onde de l'état discret initial et du continuum ; elle peut présenter des oscillations que l'on retrouve dans la distribution d'énergie cinétique des fragments (fig. 1b). Dans le cas d'une photodissociation /1/ par des photons d'énergie donnée (fig.1c) les variations d'énergie cinétique des fragments correspondent aux différences d'énergie entre les niveaux de vibration de l'état électronique initial.

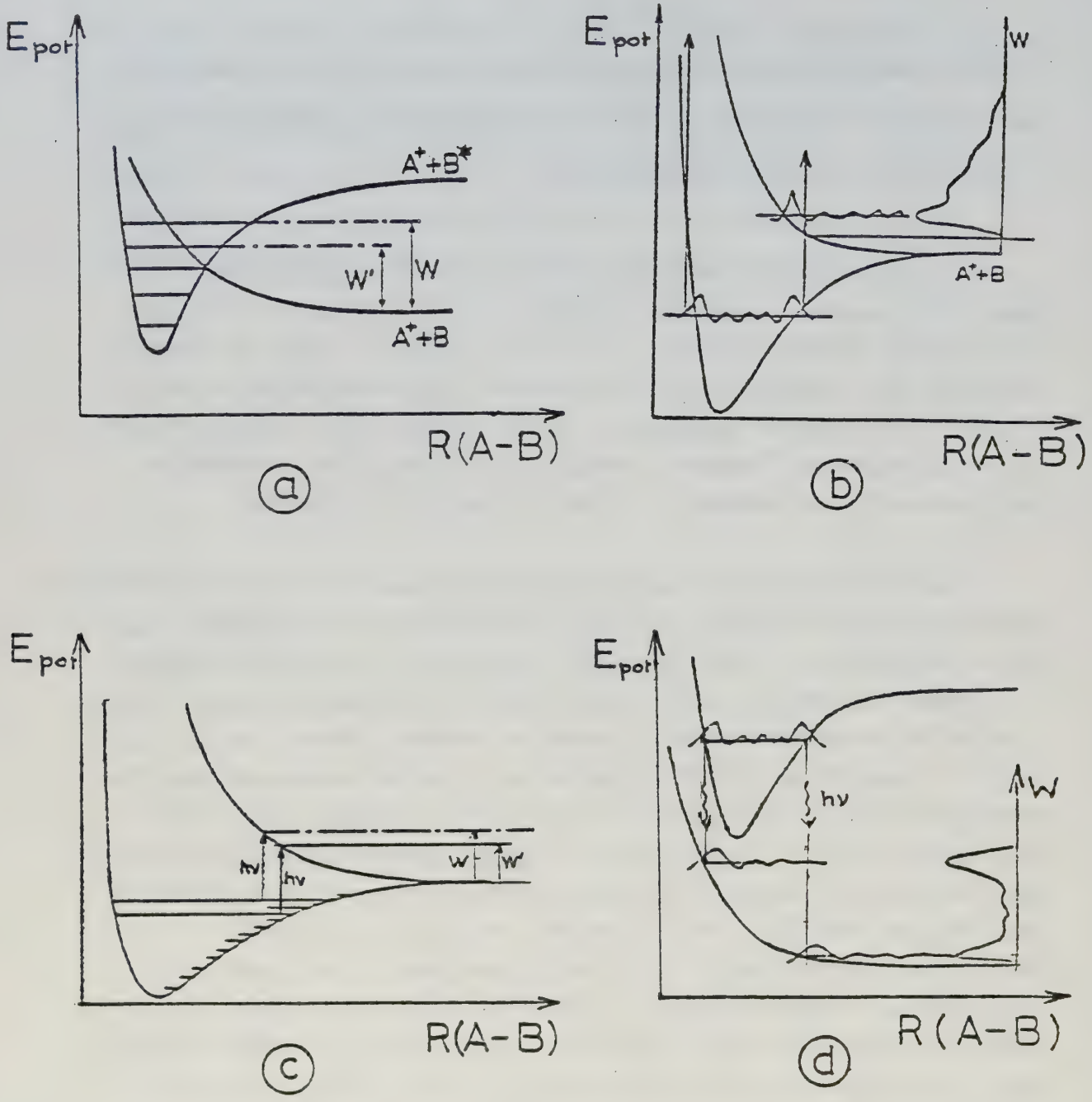


Figure 1 : processus donnant naissance à des fragments émis avec des énergies cinétiques quasi-discrètes :

a- prédissociation par couplage électronique

b- dissociation collisionnelle à partir d'un niveau rovibronique sélectionné

c- photodissociation

d- désactivation radiative vers un continuum

La désactivation radiative d'un niveau présélectionné vers un continuum dissociatif peut aussi donner lieu à des oscillations dans la distribution d'énergie cinétique des fragments (fig. 1d). Une telle observation n'a pas encore été signalée mais est envisageable puisque divers auteurs /2/ ont observé des oscillations dans la distribution d'énergie des photons de désactivation de molécules diatomiques préalablement excitées sélectivement par laser.

Nous allons décrire dans ce chapitre l'application de la technique de spectroscopie de translation à l'étude de la prédissociation et de la dissociation par collision rapide sur un atome d'espèces ioniques diatomiques.

I - DESCRIPTION DE LA METHODE

A - Application à la prédissociation

Lors de la prédissociation d'un ion diatomique AB^+ en $A^{+*} + B^*$, l'excès d'énergie interne W d'un niveau rovibronique métastable par rapport à l'énergie des fragments A^{+*} et B infiniment éloignés l'un de l'autre est redistribuée aux fragments sous forme d'énergie cinétique. En fait, la mesure de l'énergie cinétique d'un seul des deux fragments permet celle de W. En effet, les équations de conservation de l'énergie et de l'impulsion s'écrivent dans le référentiel du centre de masse:

$$W = \frac{1}{2} m_{A^+} \vec{u}_{A^+}^2 + \frac{1}{2} m_B \vec{u}_B^2$$

$$\vec{0} = m_{A^+} \vec{u}_{A^+} + m_B \vec{u}_B$$

où $\vec{u}_{A^+}$ et $\vec{u}_B$ sont les vitesses d'émission des fragments A^+ et B dans le référentiel du centre de masse de l'ion AB^+. On en déduit :

$$W = \frac{m_{AB^+}}{m_B} \times \frac{1}{2} m_{A^+} u_{A^+}^2$$

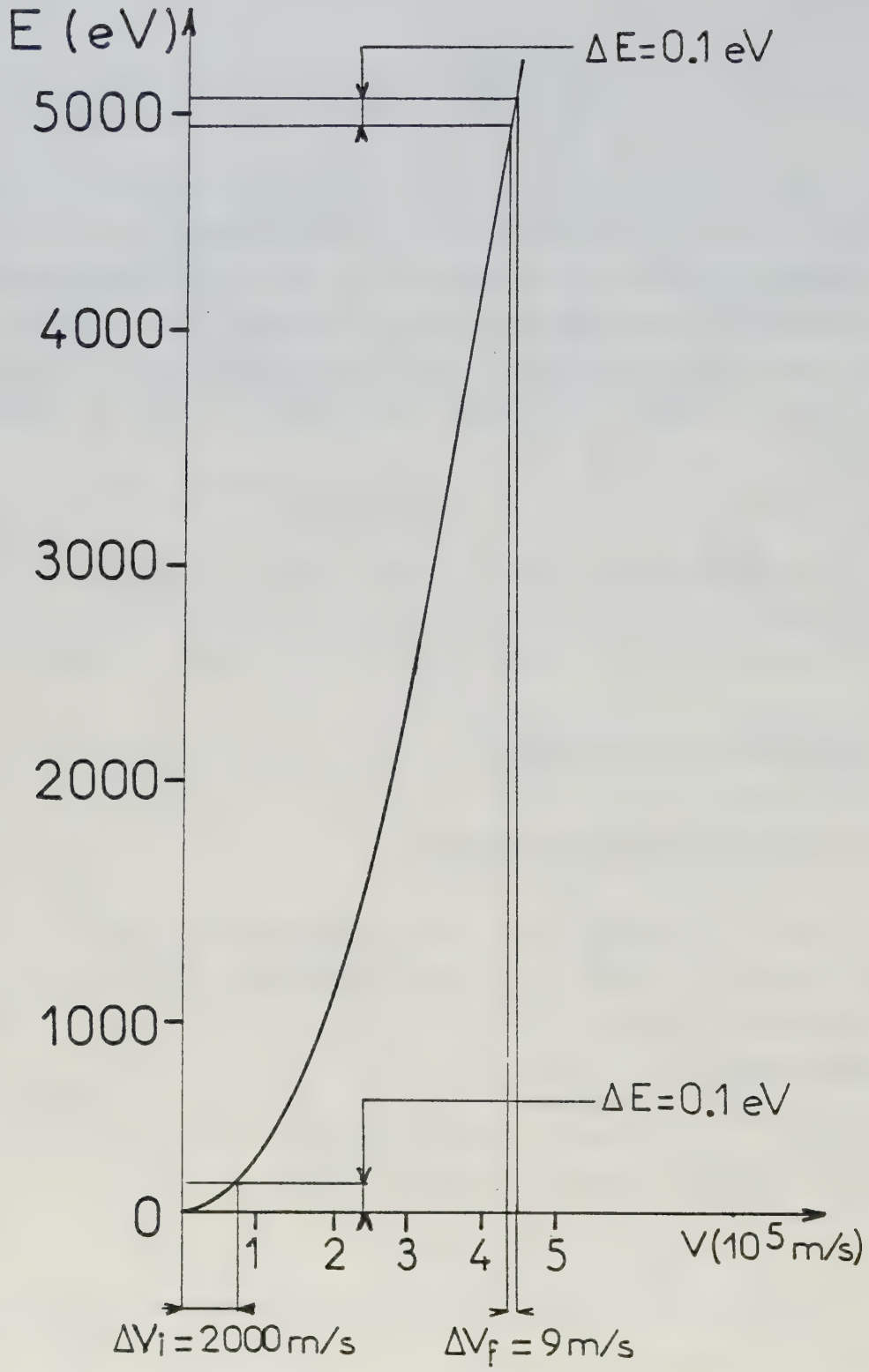


Figure 2 : Réduction de la distribution de vitesse des ions après accélération.

1 - Réduction de la distribution de vitesse des ions métastables.

En principe, la mesure de l'énergie cinétique du fragment chargé permet une véritable spectroscopie des états prédissociés. Le problème, à priori insoluble, consiste d'une part à mesurer des énergies cinétiques comprises entre 10^{-5} eV et quelques eV et, d'autre part, à séparer les énergies des niveaux vibrationnels et rotationnels dont l'écart peut être inférieur à 10^{-4}eV.Cet écart estinférieur à l'énergie d'agitation thermique est la cause principale d'élargissement de la distribution d'énergie cinétique des ions.Le problème exprimé en terme de vitesse, est de rendre négligeable la largeur de la distribution de vitesse thermique des ions parents par rapport aux différentes vitesses u_{A^+} et u_B des fragments et à leurs variations.

On pourrait songer à refroidir les molécules et obtenir un faisceau bien orienté en utilisant par exemple la technique des jets supersoniques mise au point par Campargue au C.E.A. /3/. Un tel jet qui ne contient pas d'espèces électroniques excitées métastables devra être excité par laser. Mais la détection de fragments de faible énergie cinétique soulève des difficultés technologiques. Les premières mesures de distributions de vitesse des fragments neutres de molécules diatomiques ont été rapportées par Kent R. Wilson/ 4/. Dans ces expériences à basse énergie, les distributions de vitesse, élargies par la vitesse d'agitation thermique initiale, ne permettent pas l'identification des niveaux vibrationnels.

Quand on accélère un faisceau de particules chargées, lui communiquant ainsi une énergie cinétique élevée, on ne modifie pas la largeur de sa distribution énergétique. Par contre la largeur de sa distribution de vitesse est réduite du facteur $\sqrt{E_i/E_o}$ où E_i et E_o sont les énergies cinétiques initiales et finales des particules chargées. Cet effet est visualisé sur la figure 2 qui représente la variation de l'énergie cinétique d'une particule avec sa vitesse .

Ainsi en communiquant aux ions métastables, avant leur fragmentation, une énergie cinétique E_o suffisamment élevée, on diminue la largeur de leur distribution de vitesse du facteur $\sqrt{E_i/E_o}$ pour la rendre petite devant les vitesses et les variations de vitesse à mesurer. Cette "compression" des distributions de vitesse permet de s'affranchir de l'effet Döppler dans les expériences en géométrie colinéaire de spectroscopie laser en faisceaux d'ions.

Wing/6/ et Carrington /7/ ont réalisé les premières mesures d'absorption infra-rouge entre états liés des ions HeH^+ et HD^+ en accordant la longueur d'onde laser vue par ces ions par modification de l'énergie cinétique de ces derniers.

2 - Mesure des énergies cinétiques des fragments de prédissociation

Les ions métastables formés dans une source d'ions portée à un potentiel électrostatique de l'ordre du keV sont extraits de la source et accélérés par une plaque à la masse. Ces ions se fragmentent suivant le schéma réactionnel :

$$AB^+ (E_o, \alpha_o, W) \longrightarrow A^+(E_A, \alpha) + B(E_B, \alpha')$$

avec : E_o : énergie acquise par les ions lors de leur extraction par la haute tension,

W : excès d'énergie de l'état métastable par rapport à la limite de dissociation,

α_o : angle de la direction de l'axe internucléaire avec la direction de vol des ions AB^+,

α et α' : angles de la direction d'émission des fragments A^+ et B avec la direction de vol des ions AB^+ dans le référentiel lié au laboratoire,

E_A et E_B : énergies cinétiques des fragments A^+ et B dans le référentiel lié au laboratoire.

Nous supposons , pour la clarté de l'exposé, que l'angle α_o est conservé au cours de la prédissociation.

Soit $\vec{v}$ la vitesse de l'ion métastable AB^+ et $\vec{u}$ celle de l'ion fragment A^+ dans le référentiel du centre de masse (fig. 3).

$$v = \sqrt{\frac{2E_o}{m_{AB^+}}}$$

$$u = \sqrt{\frac{2m_B \; W}{m_{AB^+} \; m_{A^+}}} \qquad (1)$$

La relation entre α et α_o s'obtient à partir de la figure 3 ; elle est donnée par la formule :

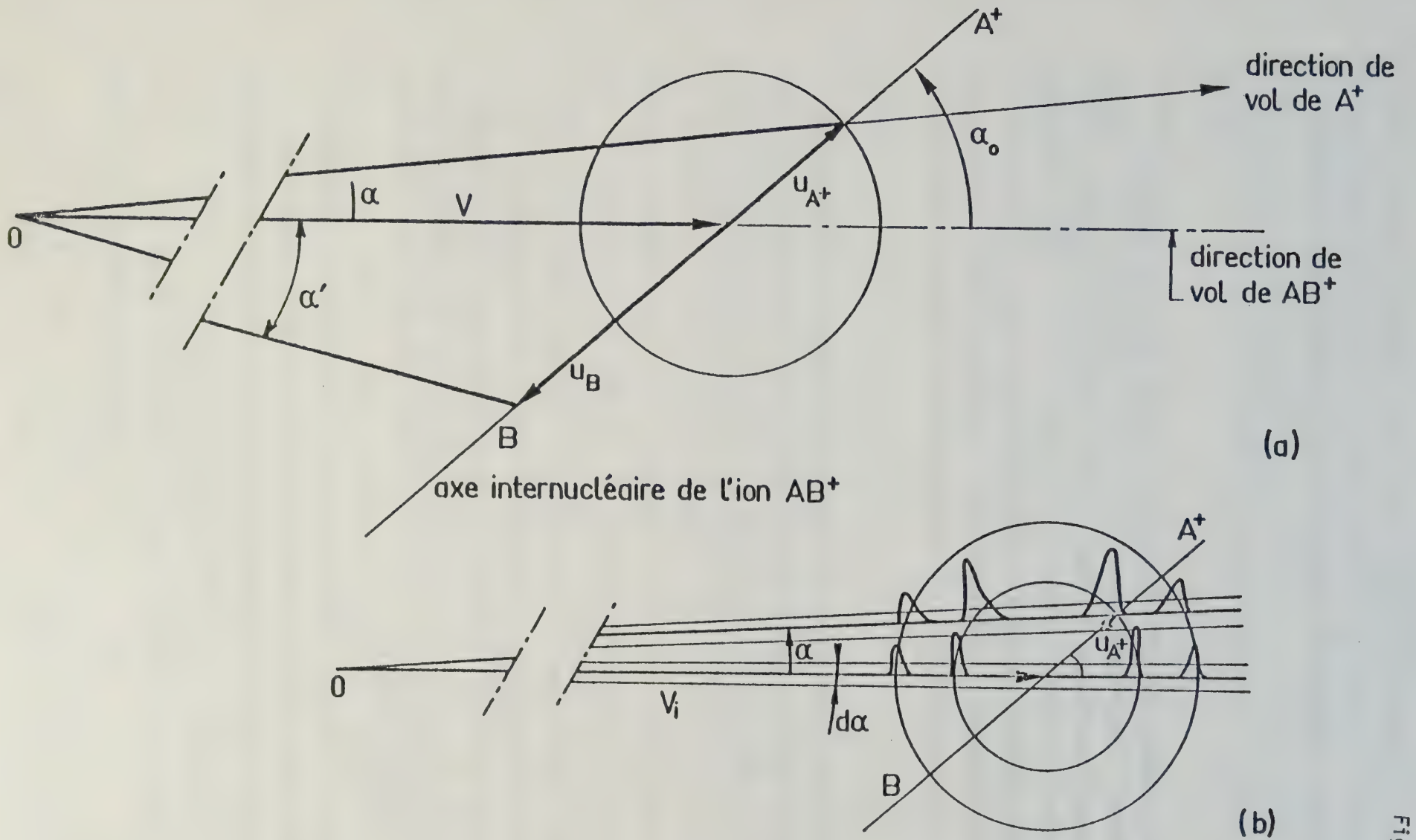


DIAGRAMME DE VITESSE

On a aussi représenté pour deux niveaux prédissociés, l'allure des spectres observés suivant l'angle d'observation des fragments ($\alpha = 0, \alpha \neq 0$)

Figure 3

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{u \sin\alpha_o}{v + u\cos\alpha_o} \qquad (2)$$

Résolvant cette équation par rapport à cos α_o, on obtient la relation :

$$\cos\alpha_o = -\frac{v}{u}\sin^2\alpha \pm \cos\alpha \sqrt{1 - \left(\frac{v}{u}\sin\alpha\right)^2}$$

L'analyse du fragment chargé peut se faire avec un secteur magnétique, un secteur électrostatique ou par une technique de temps de vol. Le secteur magnétique analyse la projection de l'impulsion du fragment chargé sur l'axe Ox de l'appareil : $m_A^+ (v_x + u_x)$ tandis que le secteur électrostatique analyse l'énergie associée à cette projection, soit $\frac{1}{2} m_A^+ (v_x + u_x)^2$. A chaque état métastable correspond toute une bande d'impulsion $\left[m_A^+ (v_x - u) , m_A^+ (v_x + u) \right]$ ou d'énergie que l'on appelle bande d'Aston.

La sélection angulaire des ions AB^+ de vitesse parallèle à Ox et la sélection de leurs fragments émis dans cette même direction permettent de caractériser chaque niveau métastable par deux valeurs discrètes de l'impulsion du fragment chargé (cas d'une analyse par secteur magnétique)

$$m_A^+ (v - u)$$

et

$$m_A^+ (v + u) \qquad (3)$$

Nous avons vu que l'accélération des ions métastables rend la largeur de leur distribution de vitesse négligeable devant u et devant les écarts entre les vitesses u des différents niveaux métastables. La mesure exacte des vitesses v + u et v - u du fragment chargé demande un parfait alignement entre le système de discrimination angulaire du faisceau parent et celui du faisceau diffusé.

Dans le cas d'une analyse par secteur électrostatique, grâce aux sélections angulaires des faisceaux parents et fragments les énergies cinétiques des fragments provenant de la dissociation d'un état métastable prennent les deux valeurs discrètes :

$$E_A^{\text{arrière}} = \frac{1}{2} m_A^+ (v - u)^2 = \frac{m_A^+}{m_{AB}^+} E_o - 2\sqrt{\frac{m_A^+ m_B}{m_{AB}^2} WE_o} + \frac{m_B}{m_{AB}^+} W$$

$$E_A^{\text{avant}} = \frac{1}{2} m_A^+ (v + u)^2 = \frac{m_A^+}{m_{AB}^+} E_o + 2\sqrt{\frac{m_A^+ m_B}{m_{AB}^2} WE_o} + \frac{m_B}{m_{AB}^+} W \qquad (4)$$

Les trois termes du membre de droite sont, respectivement d'ordre 0, 1 et 2 en $\sqrt{\frac{W}{E_o}}$. Comme W est très inférieur à E_o, le troisième terme est négligeable. La séparation des différents W est rendue possible si E_o est suffisamment élevée car on mesure non pas W mais une quantité proportionnelle à $\sqrt{WE_o}$ qui peut donc être rendue grande devant la largeur de la distribution d'énergie initiale des ions.

Soulignons que dans les deux cas d'analyse et en première approximation, l'abscisse du spectre expérimental varie linéairement avec l'impulsion du fragment chargé dans le référentiel du centre de masse (échelle linéaire en $\sqrt{W}$). Toutefois, on ne mesure pas exactement les distributions d'impulsion et d'énergie par suite des transmissions spécifiques des appareils de mesure. Une fonction instrumentale permet de déduire des distributions expérimentales les distributions en W.

En résumé,

pour résoudre la difficulté que soulève la mesure de faibles variations d'énergie cinétique, on créé un faisceau d'ions de grande énergie en l'accélérant par une différence de potentiel électrostatique et on ne détecte que les fragments émis dans la direction du faisceau d'ions parents. Les impulsions et les énergies des fragments correspondant à un niveau métastable prennent deux valeurs discrètes données par les relations 3 et 4. Dans ces expressions, le signe positif (négatif) correspond à des ions fragments dont la vitesse d'éjection dans le référentiel du centre de masse est parallèle (antiparallèle) à la vitesse des ions métastables. On remarque que les deux valeurs possibles pour l'impulsion sont symétriques par rapport à l'impulsion de fragments émis avec une vitesse nulle dans le référentiel du centre de masse. Par contre, les deux valeurs possibles pour l'énergie sont symétriques non pas par rapport à l'énergie des fragments émis avec W nul $\left(\frac{m_A}{m_{AB^+}} E_o\right)$ mais par rapport à l'énergie $\frac{m_{A^+}}{m_{AB^+}} E_o + \frac{m_B}{m_{AB^+}} W$.

La largeur de la distribution de vitesse des ions, les ouvertures angulaires des faisceaux d'ions métastables et d'ions fragments et le pouvoir de résolution fini de l'analyseur élargissent les valeurs discrètes des impulsions et des énergies de fragments, déplaçant parfois le maximum d'une raie par rapport à la valeur à mesurer. L'étude de ces effets instrumentaux est exposé au paragraphe IV.

3 - Mesures des durées de vie

Un autre avantage de cette technique est que l'on peut localiser le lieu de formation des ions fragments. On peut donc mesurer leurs durées de vie en étudiant la variation de l'intensité du faisceau fragment en fonction du temps de vol des ions métastables de leur lieu de formation à leur lieu de fragmentation. Il suffit de disposer le long de l'axe de propagation des ions des chambres de localisation que l'on porte à des potentiels électrostatiques.

Dans toute cette partie, pour la clarté de l'exposé, nous supposerons discrètes les valeurs des impulsions et des énergies des fragments dans le référentiel du laboratoire. Nous ne tiendrons donc pas compte des causes d'élargissement exposées précédemment et nous nous placerons dans le cas d'une analyse par secteur électrostatique.

3 - 1 - Localisation du lieu de formation des fragments.

En pénétrant dans une chambre de localisation portée au potentiel U les ions métastables AB^+ acquièrent l'énergie électrostatique qU. Leur énergie cinétique est donc dans cette chambre : $E_o - qU$. Les ions qui s'y dissocient libèrent des fragments A^+ d'énergie cinétique

$$\frac{m_A}{m_{AB^+}} (E_o - qU) \pm 2\sqrt{\frac{m_{A^+} m_B}{m_{AB^+}^2} W (E_o - qU)} + \frac{m_B}{m_{AB^+}} W$$

En sortant de la chambre de localisation, ces ions fragments acquièrent l'énergie cinétique qU. Leur énergie totale est donc :

$$\frac{m_{A^+}}{m_{AB^+}} E_o \pm 2\sqrt{\frac{m_{A^+} m_B}{m_{AB^+2}} W (E_o - qU)} + \frac{m_B}{m_{AB^+}} (W + qU) \qquad (5)$$

Par contre, les énergies des fragments formés avant ou après la chambre de localisation restent inchangées.

Ainsi, quand on porte une chambre de localisation au potentiel U, on observe deux distributions d'énergie cinétique des fragments : l'une correspond aux dissociations s'effectuant à l'extérieur de la chambre de localisation et l'autre à celles se produisant dans la chambre de localisation. Ces distributions sont décalées en énergie. Pour qu'elles ne se superposent pas, il faut que :

$$qU > 4\sqrt{\frac{m_{A^+}}{m_B} W_{max} E_o}$$

L'accélération et la décélération focalisent , défocalisent les faisceaux et introduisent des aberrations angulaires dont il faut tenir compte pour une exploitation correcte des résultats.

3 - 2 - Fenêtre des durées de vie de l'appareil

En décrivant la mesure des énergies cinétiques des fragments de prédissociation, nous n'avons pas fait intervenir la durée de vie des ions métastables. On détecte préférentiellement les fragments des ions métastables dont la probabilité de prédissociation est compétitive avec la probabilité de désexcitation radiative. Même quand le phénomène de prédissociation est prépondérant, on montre que les fragments ne sont observés que si la durée de vie τ des ions parents appartient à un intervalle de temps fonction des conditions expérimentales.

Rappelons que si l'on ne peut prévoir le temps au bout duquel une molécule individuelle se désactive, on peut connaître le comportement statistique d'un ensemble de molécules et définir le rapport de branchement entre les voies de désexcitation radiative et non radiative. Soit n le nombre de molécules qui se trouvent à un instant donné dans un état excité. La diminution relative de n pendant le temps dt est proportionnelle à dt:

$$\frac{dn}{n} = - A\, dt$$

où A, probabilité de désexcitation spontanée par unité de temps est la somme des probabilités de désexcitation par radiation et prédissociation :

$$A = A_{rad} + A_{pred}$$

On définit une durée de vie moyenne pour l'ensemble des molécules dans l'état excité considéré :

$$\tau = \frac{1}{A}$$

Il est pratique de définir les quantités τ_{rad} et τ_{pred} que, par abus de langage, on appelle durée de vie de désactivation radiative et prédissociative:

$$\tau_{rad} = \frac{1}{A_{rad}}$$

$$\tau_{pred} = \frac{1}{A_{pred}}$$

Elles vérifient la relation:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{pred}}$$

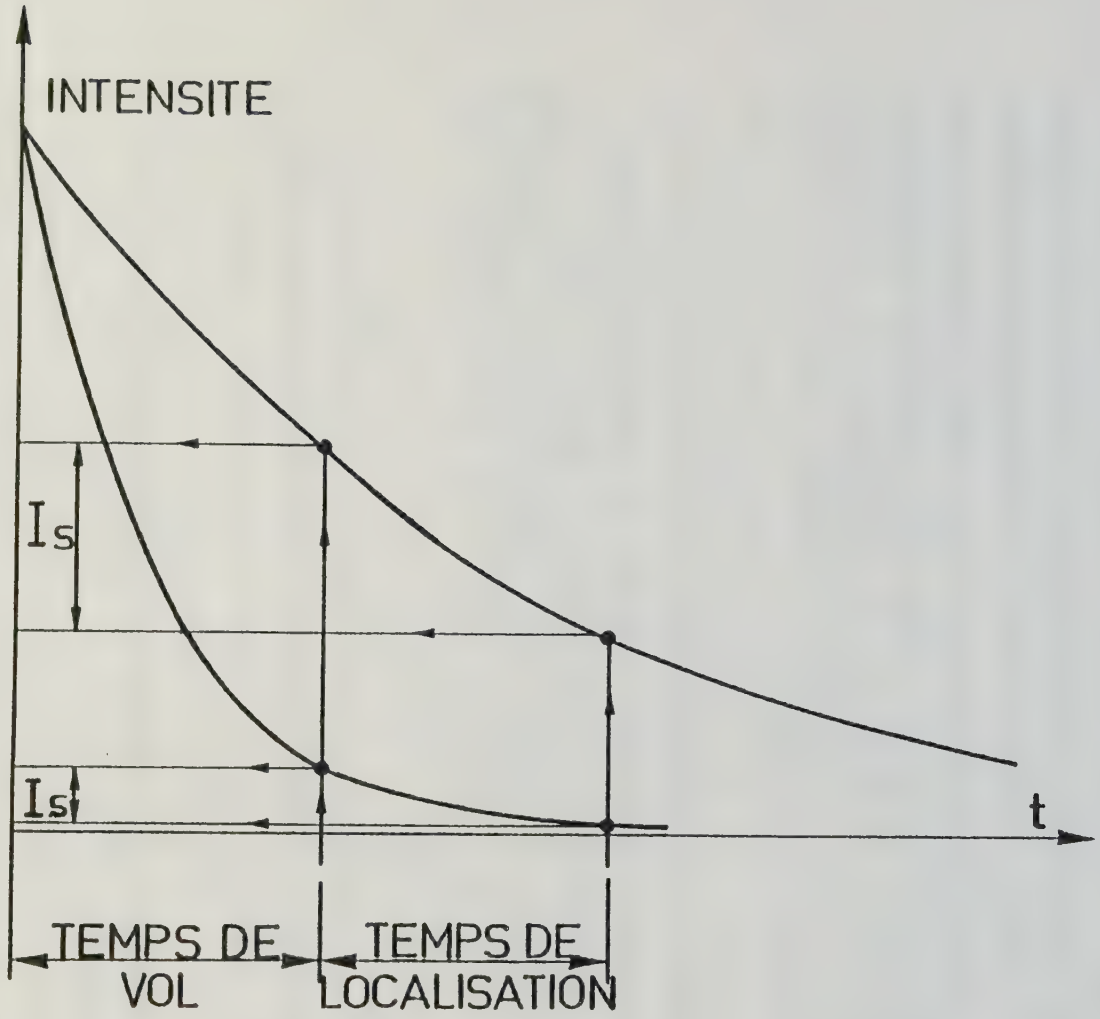


Figure 4

VARIATION DES INTENSITES DES FRAGEMENTS DE PREDISSOCIATION, EN FONCTION DE LA DUREE DE VIE DE PREDISSOCIATION, DES TEMPS DE VOL ET DE LOCALISATION.

A partir de l'évolution dans le temps d'un signal de radiation ou de prédissociation, on mesure la durée de vie τ de l'état ou sa largeur Γ. Le rapport de branchement entre les deux voies de désactivation, c'est-à-dire le rapport d'intensité des deux signaux, détermine alors τ_{rad} et τ_{pred}.

Soit $I_o(\tau)$ l'intensité du courant d'ions extraits dans un état métastable donné (W,τ). L'intensité du courant d'ions métastables atteignant l'entrée de la chambre de localisation est $I_o(\tau)e^{-t/\tau}$ où t est le temps de vol des ions jusqu'à l'entrée de cette chambre (voir fig. 4). L'intensité à la sortie de la chambre est $I_o(\tau)e^{-(t+\Delta t)/\tau}$ où Δt est le temps de traversée de la chambre de localisation. La somme $I_s(\tau)$ des intensités de prédissociation et de désexcitation radiative qui ont lieu dans cette chambre est donc :

$$I_s(\tau) = I_o(\tau)\{e^{-t/\tau} - e^{-(t+\Delta t)/\tau}\}$$

Nous avons négligé les pertes d'intensité dues aux transmissions des différentes optiques ioniques et appareils d'analyse.

Soit $I_{pred}(\tau)$ l'intensité des ions fragments formés dans la chambre de localisation. Cette intensité est reliée à $I_s(\tau)$ par la relation :

$$\frac{dI_{pred}}{dt} = \frac{-I_s}{\tau_{pred}}$$

On en déduit :

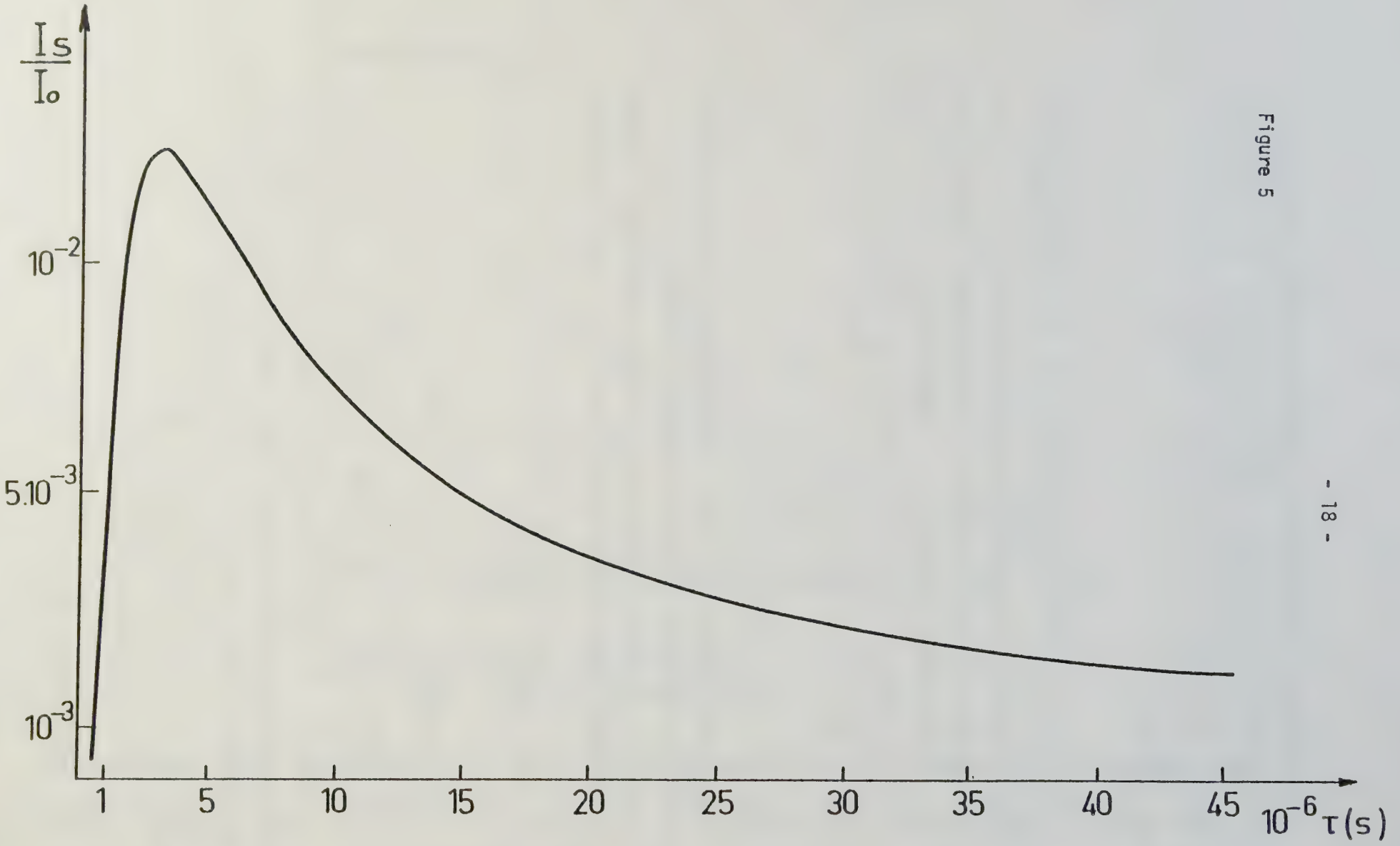
$$I_{pred}(\tau) = I_o(\tau)\ \frac{\tau}{\tau_{pred}}\ e^{-t/\tau}\ (1 - e^{-\Delta t/\tau})$$

$I_{pred}/I_o(\tau)$ est la fraction d'ions métastables extraits dans l'état (W, τ) qui donnent naissance à des fragments de prédissociation dans la chambre de localisation. En utilisant le temps de vol t_o des ions métastables de la source au centre de la chambre de localisation, le rapport $I_s/I_o(\tau)$ s'écrit plus simplement /8/ :

$$I_s/I_o(\tau) = 2\, e^{-t_o/\tau}\, \mathrm{sh}\, \frac{\Delta t}{2\tau} \qquad (6)$$

avec $t_o = t + \frac{\Delta t}{2}$

Figure 5



PROBABILITE DE DETECTION DES IONS FRAGMENTS EN FONCTION DE LA DUREE DE VIE ($t_o = 10^{-6}$ s, $\Delta t = 10^{-7}$ s)

Ce rapport présente donc un maximum pour une durée de vie

$\tau_m = \Delta t/2 \ \text{argth} \ \frac{\Delta t}{2t_o}$.

Quand Δt est inférieur au quart de t_o, le pourcentage d'ions qui se prédissocient dans la chambre de localisation est maximum si leur durée de vie est du même ordre de grandeur que leur temps de vol de la source au centre de cette chambre. Sur la figure 5 sont représentées les variations du rapport I/I_o en fonction de τ pour un temps de vol de $3\ 10^{-6}$ s et un temps de traversée de la chambre de localisation de 10^{-7}s.

Pour qu'un niveau prédissociatif (W,τ) puisse être mis en évidence expérimentalement, il faut que le nombre d'ions fragments détectés soit supérieur au bruit de fond B. C'est-à-dire , d'une part que suffisamment d'ions soient formés dans ce niveau et extraits de la source, d'autre part que la durée de vie du niveau appartienne à un intervalle que l'on appelle fenêtre des durées de vie de l'appareil. Le nombre d'ions fragments formés dans dans une chambre de localisation et collectés par unité de temps est de l'ordre de $\frac{\Delta\Omega}{4\pi} I(\tau)$ où $\Delta\Omega_o$ est l'angle solide de collection dans le référentiel du centre de masse.

$$\frac{\Delta\Omega_o}{4\Pi} I(\tau) \rangle B$$

Si l'on suppose que les angles solides de collection dans le référentiel du centre de masse varient peu avec W et que les populations des différents états sont du même ordre de grandeur , on a :

$$\frac{I}{I_o}(\tau) > \alpha \frac{I}{I_o}(t_o)$$

avec

$$\alpha = \frac{B\,4\Pi}{I(t_o)\Delta\Omega_o}$$

α est égal à 0.1, si les paramètres B, $\Delta\Omega_o$ et $I(t_o)$ prennent respectivement les valeurs 1c/s, 10^{-6} st et 10^7 c/s.

La fenêtre de durée de vie $[t_o - \delta t_1, t_o + \delta t_2]$ est définie par:

$$\frac{I}{I_o}(t_o - \delta t_1) = \alpha \frac{I}{I_o}(t_o)$$

$$\frac{I}{I_o}(t_o + \delta t_2) = \alpha \frac{I}{I_o}(t_o)$$

La résolution de ces équations se ramène à la résolution numérique de l'équation suivante :

$$e^x = \frac{e}{\alpha} x \quad \text{ou} \quad x = \frac{1}{1 \mp \frac{\delta t}{t_o}}$$

On trouve pour $\alpha = 0,1$

$$\delta t_1 = 0,8\ t_o$$

$$\delta t_2 = 25\ t_o$$

Les ions fragments collectés préférentiellement sont ceux formés à partir de niveaux dont la durée de vie τ appartient à l'intervalle :

$$\{\ 0,8\ t_o\ ,\ 25\ t_o\ \}$$

Cette fenêtre de durée de vie n'est pas symétrique par rapport à t_o mais est décalée vers les grandes valeurs de t. Elle dépend essentiellement de l'énergie E des ions AB^+ et de la distance du lieu de formation de ces ions au centre de la chambre de localisation. Elle donne la valeur la plus probable de la durée de vie des niveaux dont on observe les fragments.

La technique précédente est adaptée à l'observation d'ions métastables produits par impact électronique ou par réaction chimique dans une source d'ions. Les temps de vol sont relativement longs et comportent une imprécision qui est le temps de piégeage dans la source d'ions. Le temps de vol t_o peut être réduit en utilisant des faisceaux d'ions beaucoup plus énergétiques et en réduisant au maximum la géométrie des systèmes de focalisation, extraction et analyse en masse. Il est toutefois difficile de maintenir une excellente dispersion énergétique quand l'énergie des faisceaux est supérieure à 10 keV et de diminuer de plus de 20% la géométrie de notre appareillage. Avec ces contingences expérimentales, on peut abaisser la durée de vie d'observation optimale jusqu'à 10^{-6} s. Pour observer les états métastables de plus courte durée de vie il faut les produire par une collision préalable sur un gaz. Le temps de vol t_o peut être alors ramené au temps de traversée du système de discrimination angulaire par le faisceau incident soit à 10^{-7} s.

3 - 3 - Mesure approchée de la durée de vie absolue d'un état métastable prédissociatif.

Ces mesures sont effectuées par deux méthodes indépendantes.

En comparant les distributions d'énergie cinétique des fragments formés dans et hors de la chambre de localisation portée à un potentiel électrostatique, on mesure les rapports d'intensité d'ions fragments associés à différents temps de vol et donc leurs durées de vie.

On peut aussi étudier la variation de l'intensité d'ions fragments formés dans la chambre de localisation avec le temps de vol. On obtient différents temps de vol en modifiant l'énergie cinétique des ions parents et en éloignant et rapprochant la source de la chambre de localisation.

La première mesure demande le calcul des variations instrumentales de la probabilité de détection des ions avec leur lieu de formation. Pour la seconde, il faut une mesure précise absolue des courants d'ions parents et fragments. L'incertitude sur les durées de vie mesurées est importante. Nous montrons dans le paragraphe suivant que la mesure des différences de largeur des états métastables est beaucoup plus précise.

3 - 4 - Mesure précise des différences de largeur des états métastables.

La modification du temps de vol des ions entre la source et la chambre de localisation est obtenue en faisant varier deux paramètres indépendants : la distance entre la source et la chambre de localisation et la tension d'accélération des ions.

En effectuant le rapport :

$$I_i\ (\alpha)\ /\ I_j\ (\alpha)$$

des intensités de fragmentation, après un temps de vol $t_o(\alpha)$, des ions métastables dans les états i et j on supprime la mesure absolue des intensités d'ions parents et fragments et on minimise la correction instrumentale. Le second rapport :

$$\frac{I_i\ (\alpha)\ /\ I_j\ (\alpha)}{I_i\ (\beta)\ /\ I_j\ (\beta)}$$

obtenu à partir de deux temps de vol $t_o\ (\alpha)$ et $t_o\ (\beta)$ élimine les peuplements relatifs initiaux Pi/Pj des ions métastables et minimise à nouveau la correction instrumentale. On obtient ainsi une mesure précise

des différences de largeur $\Gamma_i - \Gamma_j$ de deux états métastables.

Pour ne pas perturber le mode de fonctionnement de la source quand on fait varier l'énergie cinétique des ions parents, on utilise une plaque extractrice dont on maintient constant le potentiel par rapport à la source.

4 - Mesure des peuplements relatifs initiaux

La mesure des peuplements relatifs des états métastables en sortie de source peut aider à la détermination de leurs mécanismes formation. On obtient ces peuplements en réinjectant les durées de vie et les différences de largeur mesurées des états métastables i et j dans le rapport $I_i(\alpha) / I_j(\alpha)$.

B - Application aux (pré)dissociations par collision sur une cible atomique.

La réduction de la distribution de vitesse des ions accélérés s'applique aussi à l'étude de la distribution d'énergie des fragments de dissociation par collision. Le processus de dissociation d'un ion diatomique AB^+ rapide par collision sur une cible C peut être décrit en deux étapes : (i) excitation de l'ion vers un état (pré)dissociatif, (ii) dissociation. L'énergie E^* d'excitation de l'ion est prise sur l'énergie de collision relative, l'énergie de recul de la cible est négligeable. Le schéma réactionnel s'écrit :

$$AB^+(E_o, \alpha_o, E_i) + C \longrightarrow AB^{+*}(E_o - E^*, W) + C^{(*)}$$

$$AB^{+*} \longrightarrow A^+(E_A, \alpha) + B \qquad AB^{+*} \longrightarrow B^+(E_B, \beta) + A$$

où E_o est l'énergie cinétique de l'ion AB^+ qui entre en collision sur une cible C au repos ; α_o est l'angle que fait l'axe internucléaire de l'ion AB^+ avec sa direction de vol ; E_i est l'énergie interne initiale de l'ion AB^+ ; W est l'excès d'énergie interne de l'ion AB^{+*} par rapport à sa limite de dissociation; E_A et E_B sont les énergies cinétiques des fragments A^+ et B^+ dans le référentiel du laboratoire ; α et β sont les angles d'éjection des fragments A^+ et B^+ par rapport à la direction de vol initiale des ions AB^+.

La compréhension du mécanisme de dissociation par collision implique la détermination expérimentale des énergies cinétiques des fragments, de l'énergie transférée à la cible sous forme d'énergie cinétique ou d'énergie interne ainsi que des directions d'émission des fragments et de recul de la cible. On pourrait y parvenir en détectant en coïncidence le fragment chargé (analyse en énergie ou en impulsion) et le fragment neutre (analyse en temps de vol) pour toutes les directions d'émission possibles. Les contraintes expérimentales nous ont limités à l'étude des fragments chargés collectés strictement dans la direction de vol incidente : nous observons donc soit des fragmentations s'effectuant sans déviation du centre de masse de l'ion moléculaire parent, soit des fragmentations pour lesquelles une déviation α du centre de masse de vitesse v est

compensée par une émission du fragment de vitesse u sous un angle α_o dans le référentiel du centre de masse. Les angles α_o et α sont reliés par la relation (2).

1- Excitation vers un état métastable prédissociatif

Quand la déviation du centre de masse de l'ion moléculaire au cours de la collision est négligeable et quand les fragments sont émis dans la direction initiale de l'axe internucléaire, l'énergie cinétique E_A associée à l'énergie W s'écrit :

$$E_A = \frac{m_{A^+}}{m_{AB^+}} (E_o - E^*) \pm 2\sqrt{\frac{m_{A^+} m_B}{m_{AB^+2}} W (E_o - E^*)} + \frac{m_B}{m_{AB^+}} W \qquad (7)$$

Les hypothèses avancées seront discutées dans le chapitre IV. En mesurant expérimentalement les quantités E_A^{avant} (signe positif dans l'expression 7) et $E_A^{arrière}$ (signe négatif), on accède directement à la valeur de W par la relation

$$W = \frac{m_{AB}}{4\, m_B} \left(\sqrt{E_A^{avant}} - \sqrt{E_A^{arrière}} \right)^2$$

On en déduit $E_o - E^*$ à partir des relations (7) qui, après transformation, deviennent :

$$E_o - E^* = \frac{m_{AB}}{4\, m_A} \left(\sqrt{E_A^{avant}} + \sqrt{E_A^{arrière}} \right)^2 \qquad (8)$$

En réalité, on mesure avec le maximum de précision expérimentale la différence $E^{avant} - E^{arrière}$. L'énergie W est déterminée plus précisément par la relation :

$$W = \frac{m_{AB}^2}{16\, m_A\, m_B\, (E_o - E^*)} \left(E_A^{avant} - E_A^{arrière} \right)^2 \qquad (9)$$

L'étude de la variation des intensités des raies de prédissociation avec la distance au lieu de formation des états métastables donne un ordre de grandeur de la durée de vie de ces états.

2 - Excitation vers un continuum de dissociation

Même en se plaçant dans l'hypothèse d'une déviation du centre de masse de l'ion moléculaire négligeable (collision à grand paramètre d'impact par exemple), l'exploitation des résultats expérimentaux afin d'obtenir les sections efficaces de dissociation différentielles en énergie et en angle, à angle nul, intégrées sur toutes les orientations d'émission de la cible, nécessite la détermination d'une fonction instrumentale et d'un jacobien de transformation qui ont préoccupé de nombreux scientifiques depuis déjà une dizaine d'années. Nous présentons au paragraphe VI une approche de ce problème.

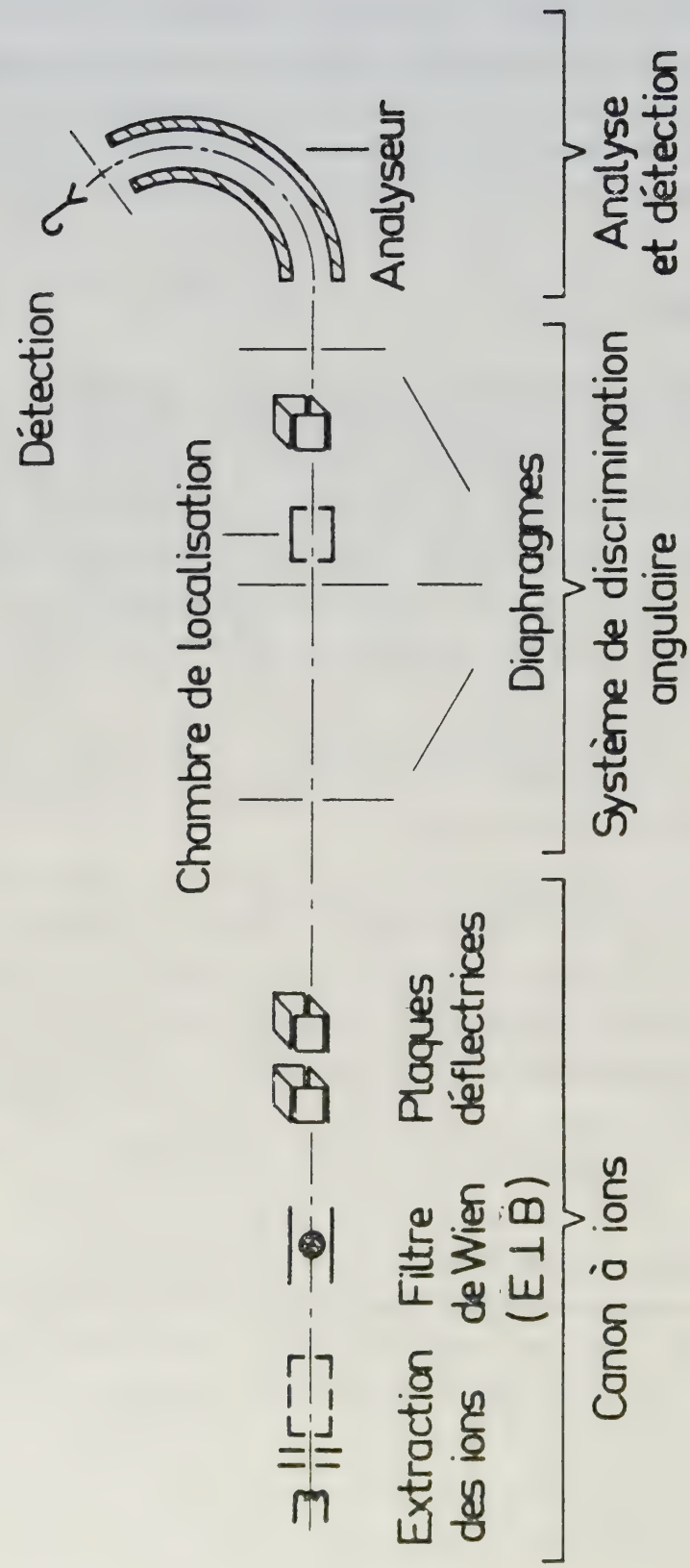
II - APPAREILLAGE

Ainsi que nous venons de la souligner, les exigences de la spectroscopie de translation appliquée à l'étude des prédissociations d'ions diatomiques sont multiples. Il s'agit de transporter un pinceau d'ions monoénergétique et de sélectionner le pinceau d'ions fragments de même direction. Nous avons dû résoudre des problèmes d'accumulation des données, de stabilité électronique, de protection électrostatique et magnétique afin d'assurer la constance des caractéristiques des faisceaux. Nous allons insister sur les parties les plus délicates de l'appareil. La figure 6 en donne le schéma. On peut le décomposer en trois ensembles : le canon à ions, le système de discrimination angulaire, l'ensemble d'analyse et détection.

Les ions,créés dans une source à décharge, sont extraits par un champ électrique qui leur communique une énergie cinétique de l'ordre du keV. Une plaque intermédiaire conserve les conditions d'extraction d'une expérience à l'autre. Les ions sont ensuite focalisés par un système à trois lentilles et sélectionnés en vitesse par un champ magnétique croisé avec un champ électrique . Comme ils ont acquis une énergie cinétique proportionnelle à leur charge lors de leur accélération ils sont sélectionnés en m/q.

Ce premier ensemble est supporté par un système micrométrique qui lui assure n'importe quelle translation ou rotation dans l'espace.

Figure 6



SCHEMA DE L'APPAREIL

Huit plaques isolées électriquement constituent l'équivalent d'une lame à faces parallèles optique. Situées à 40 cm du filtre de Wien , elles permettent un réglage complémentaire des faisceaux d'ions.

Deux diaphragmes (Ø 0,1 mm) distants de 17 cm sélectionnent le pinceau d'ions qui pénètre dans la chambre de localisation longue de 10 cm. Cette chambre joue le rôle de chambre de collision quand on y introduit un gaz. Un troisième diaphragme aligné avec les deux premiers et de même diamètre définit la direction du pinceau d'ions fragments. La chambre de localisation et les trois trous alignés constituent le système de discrimination angulaire. L'axe de l'appareil Ox est la droite qui joint les trois trous. Quand leur alignement est très bon, la déviation des faisceaux par le champ magnétique terrestre n'est pas négligeable. Deux condensateurs croisés placés juste après la chambre de localisation corrigent cet effet.

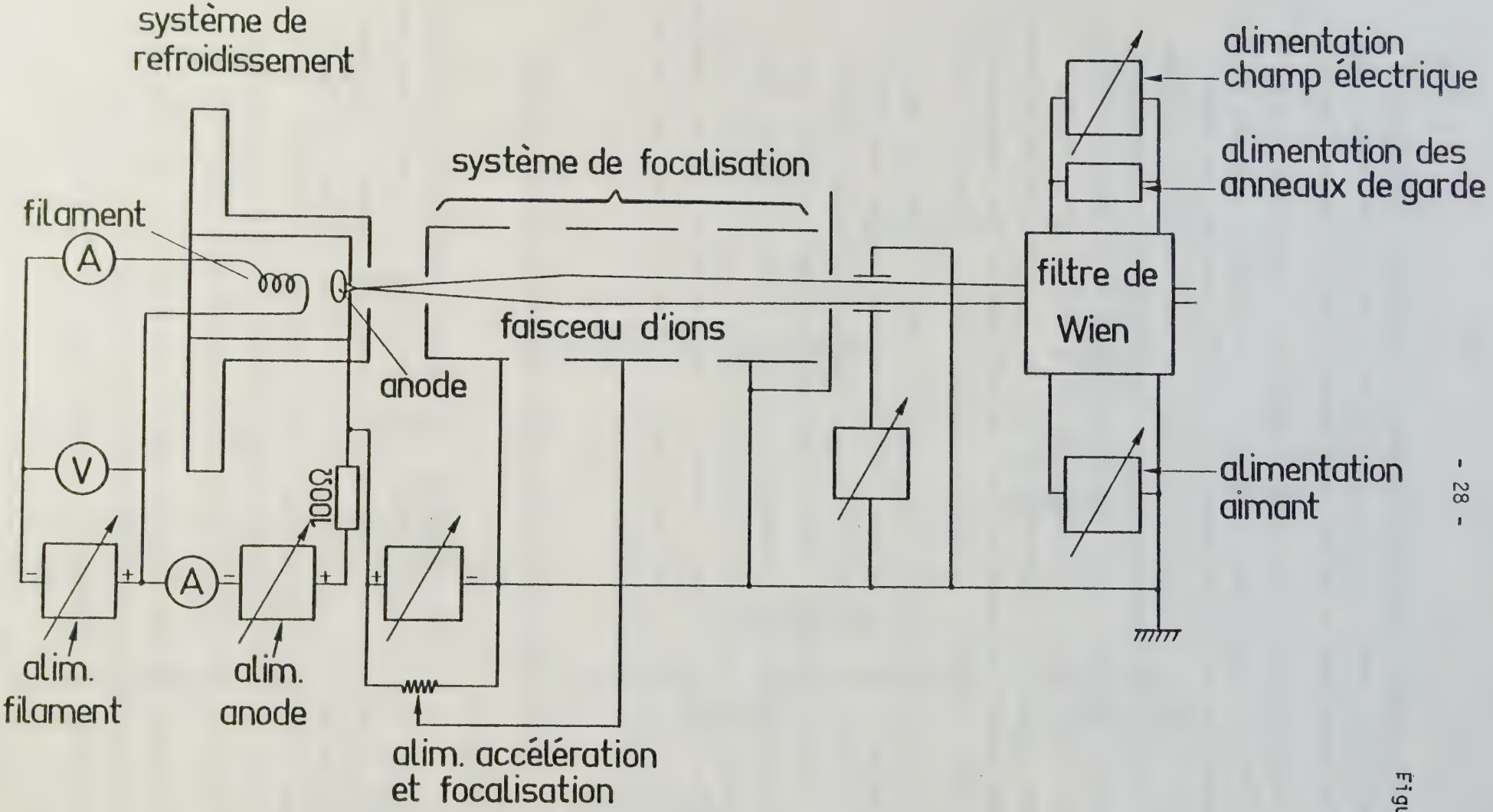
Le troisième diaphragme est en fait le trou d'entrée d'un secteur électrostatique à 127° qui analyse l'énergie des ions. Quand une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes du secteur électrostatique, des ions d'énergie donnée passent par sa fente de sortie. Ces ions sont ensuite détectés et comptés. En faisant varier la tension appliquée aux bornes de l'analyseur, on obtient la distribution d'énergie cinétique des ions fragments. Cette information est stockée dans un multiéchelle. Elle peut être transmise à un enregistreur X, Y ou perforée sur bande ce qui permet un traitement par ordinateur.

1 - Production d'un faisceau d'ions de masse et d'énergie donnée.

La source:

Le livre Ions Beams /9 / donne la description de plusieurs sources d'ions. Pour la réalisation de nos expériences la source d'ions doit délivrer des courants d'une intensité de plusieurs microampères ; sa dispersion en énergie doit être faible et stable dans le temps et surtout les caractéristiques géométriques du faisceau d'ions ne doivent pas évoluer. La constance dans le temps de l'intensité du faisceau d'ions est relativement secondaire puisque nous utilisons un système d'accumulation de données.

Une source de type Colutron /10/ a d'abord été utilisée. C'est une source en nitrure de bore dont l'anode en molybdène de Ø 1 cm est percée d'un trou de Ø 0,5 mm. Nous avons mesuré sa température en observant à



SCHEMA ELECTRIQUE DU CANON A IONS

Figure 7

l'aide d'une lunette optique la couleur de l'anode. Celle-ci était portée au blanc, ce qui indique une température de 1500°K. Le filament en tungstène est parcouru par un courant (17 A). La puissance dégagée est d'environ 200 Watts d'où la nécessité d'un refroidissement par eau avec un débit de 0,3 l/s. Cette source ne nous a pas donné satisfaction.

De nombreux composés s'adsorbent facilement sur le nitrure de bore . Le dégazage de cet isolant limite la durée de vie du filament à cinq jours. L'anode isolée électriquement dans un boîtier en nitrure de bore l'est aussi thermiquement et se déforme ce qui cause des distorsions des faisceaux d'ions. L'ensemble est fragile, d'un montage difficile. Le constructeur donne 0,1 eV pour valeur de la dispersion en énergie de cette source. Les résultats de nos mesures varient de 0,3 eV à 2 eV. Nous pensons que le constructeur a mal extrapolé ses résultats expérimentaux et que la source a, en fait , deux régimes de fonctionnement.

Dans certaines conditions et, en particulier, si la pression de gaz est suffisante (de l'ordre de 10^{-1} torr) un plasma se forme. C'est un volume équipotentiel. Soit V_p son potentiel par rapport au potentiel anode. La surface du plasma est aussi au potentiel V_p* . Les ions sont , à l'intérieur du plasma, animés de mouvements aléatoires . Les ions positifs qui traversent la surface du plasma sont extraits par la différence de potentiel $V_o - V_p$ entre une plaque extractrice portée au potentiel V_o et le potentiel de plasma V_p (voir fig. 7). La dispersion en énergie du faisceau d'ions est donc d'origine thermique ($kT \simeq 0{,}2$ eV). Lors de la formation du plasma des équilibres successifs entre charges positives et négatives s'établissent. Le fonctionnement de la source est complexe puisque l'isolant se métallise. Il a été montré expérimentalement que le plasma est confiné près de l'anode. L'isolant électrique favorise sa formation. Pour une pression de gaz insuffisante, un autre régime s'établit où le plasma ne se forme pas. Le potentiel électrostatique varie alors dans la source. La dispersion énergétique des ions formés à des potentiels différents peut atteindre plusieurs dizaines d'électron-volt.

Nous avons modifié la source "Colutron" pour remédier aux inconvénients cités ci-dessus. L'anode, solidaire du corps de la source en acier inoxydable et mieux refroidie ne se déforme plus. Un isolant tapisse l'intérieur de la source. En utilisant de l'alumine et non du nitrure de bore, nous avons consi-

---

* Si on néglige les densités superficielles de charges.

dérablement augmenté la durée de vie des filaments qui est de plus d'un mois. Cette source fournit un courant de 2.10^{-6} A. La dispersion en énergie des ions est de l'ordre de 0,2 eV.

Le filtre de Wien

Le filtre de Wien est constitué d'un condensateur plan et de deux bobines de Helmholtz placés de telle sorte que les champs électriques $\vec{E}$ et magnétiques $\vec{B}$ créés sont croisés et perpendiculaires à l'axe de l'appareil. $\vec{E}$ est horizontal et $\vec{B}$ vertical (voir fig. 8). Un ion (q,m,v) est soumis dans le filtre de Wien aux deux forces $q\vec{E}$ et $\vec{qv}\Lambda\vec{B}$. Considérons un faisceau d'ions qui pénètre dans le filtre de Wien parallèlement à l'axe de l'appareil pour simplifier. Certains ions sont soumis à une force totale nulle et conservent donc leur trajectoire rectiligne parallèle à l'axe de l'appareil ; ils ont pour vitesse :

$$v = \frac{E}{B}$$

Les autres, soumis à une force totale non nulle, sont déviés. Un diaphragme placé sur l'axe de l'appareil à la distance l du filtre de Wien sélectionne les ions de vitesse définie par le réglage (E,B). Dans notre expérience, les ions de même charge extraits de la source par une haute tension V_o ont tous sensiblement la même énergie cinétique : $mv^2/2 = qV_o$. Les champs électriques et magnétiques étant fixés, le filtre de Wien sélectionne les ions de m/q donné par la relation : $\frac{m}{q} = 2\ V_o\ (\frac{B}{E})^2$

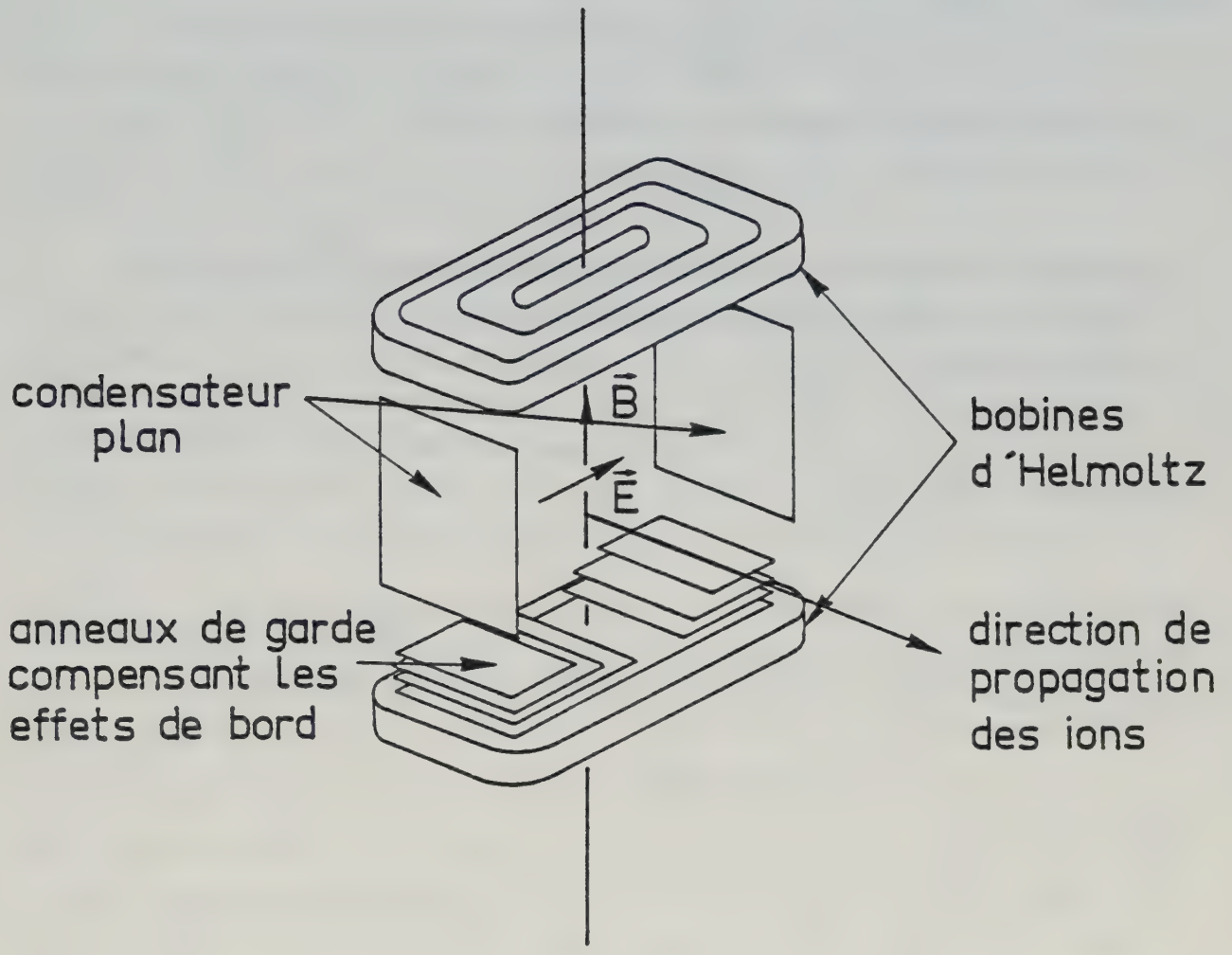
Considérons un faisceau d'ions de vitesses parallèles à l'axe de l'appareil entrant dans un filtre de Wien. Celui-ci a été réglé pour la vitesse v. Les ions de vitesse $v + \delta v$ sont soumis à la force :

$$q\vec{E} + q\ (\vec{v} + \delta\vec{v})\ \Lambda\vec{B} . = \ q\ \delta\vec{v}\ \Lambda\vec{B}$$

La trajectoire des ions appartient au plan défini par Ox (axe de l'appareil) et Oy (axe parallèle au champ électrique). Elle est régie par la loi fondamentale de la dynamique :

$$\begin{cases} 0 = m\ \dfrac{d^2x}{dt^2} \\ q\ \delta v B = m\ \dfrac{d^2y}{dt^2} \end{cases}$$

Figure 8



LE FILTRE DE WIEN

Utilisant les conditions initiales du mouvement

$$(x = 0, \frac{dx}{dt} = v + \delta v \sim v, y = 0, \frac{dy}{dt} = 0)$$

on obtient l'équation de la trajectoire des ions :

$$y = \frac{q\ \delta v\ B}{2\ mv^2}\ x^2$$

A la sortie du filtre de Wien de longueur a :

$$y(a) = \frac{q\ \ vB}{2mv^2}\ a^2$$

L'angle dont sont déviées les particules a pour tangente $\frac{y(a)}{a/2}$. La distance D à l'axe de l'appareil des ions observés à la distance l du centre du filtre de Wien est :

$$D \simeq l\ \frac{y(a)}{a/2}$$

Soit $D = a.l.\ \frac{qB}{m}\ \ \frac{\delta v}{v^2}$

Négligeons dans un premier temps la dispersion en énergie des ions. Un diaphragme de rayon D placé à la distance l du filtre de Wien permet de sélectionner les ions de masse m avec le pouvoir de résolution :

$$\frac{m}{\delta m} = \frac{la}{2D}\sqrt{\frac{q}{2m\ V_o}}\ B$$

avec :

a longueur du filtre de Wien (7,6 cm);

l distance du centre du filtre de Wien au premier diaphragme de discrimination angulaire (60 cm);

E champ électrique varie de 0 V/cm à 150 V/cm;

B champ magnétique (160 gauss).

Pour un diaphragme de rayon 0,01 cm

$$\frac{m}{\delta m} = \frac{2\ 500}{\sqrt{V_o}}$$

Réglons le filtre de Wien pour une masse déterminée et tenons compte de la dispersion en énergie des ions. Le pouvoir de résolution en énergie du filtre de Wien est :

$$\frac{E}{\delta E} = \frac{l\ a\ q}{2D\sqrt{2m}}\ \ \frac{1}{\sqrt{E}}$$

$$\rightarrow\ \delta E = \frac{2D}{la}\ \frac{qB}{\sqrt{2m}}\ E^{3/2}$$

A basse énergie, le filtre de Wien peut réduire la dispersion en énergie des ions extraits de la source.

2 - Système de discrimination angulaire et alignement

Nous avons vu dans le premier chapitre qu'une mesure précise de W implique la mesure de l'énergie cinétique des ions fragments émis dans la direction de vol des ions métastables. Les faisceaux doivent avoir une faible ouverture angulaire et être alignés (cf fig. 3). Le système qui les définit est le coeur de l'appareillage.

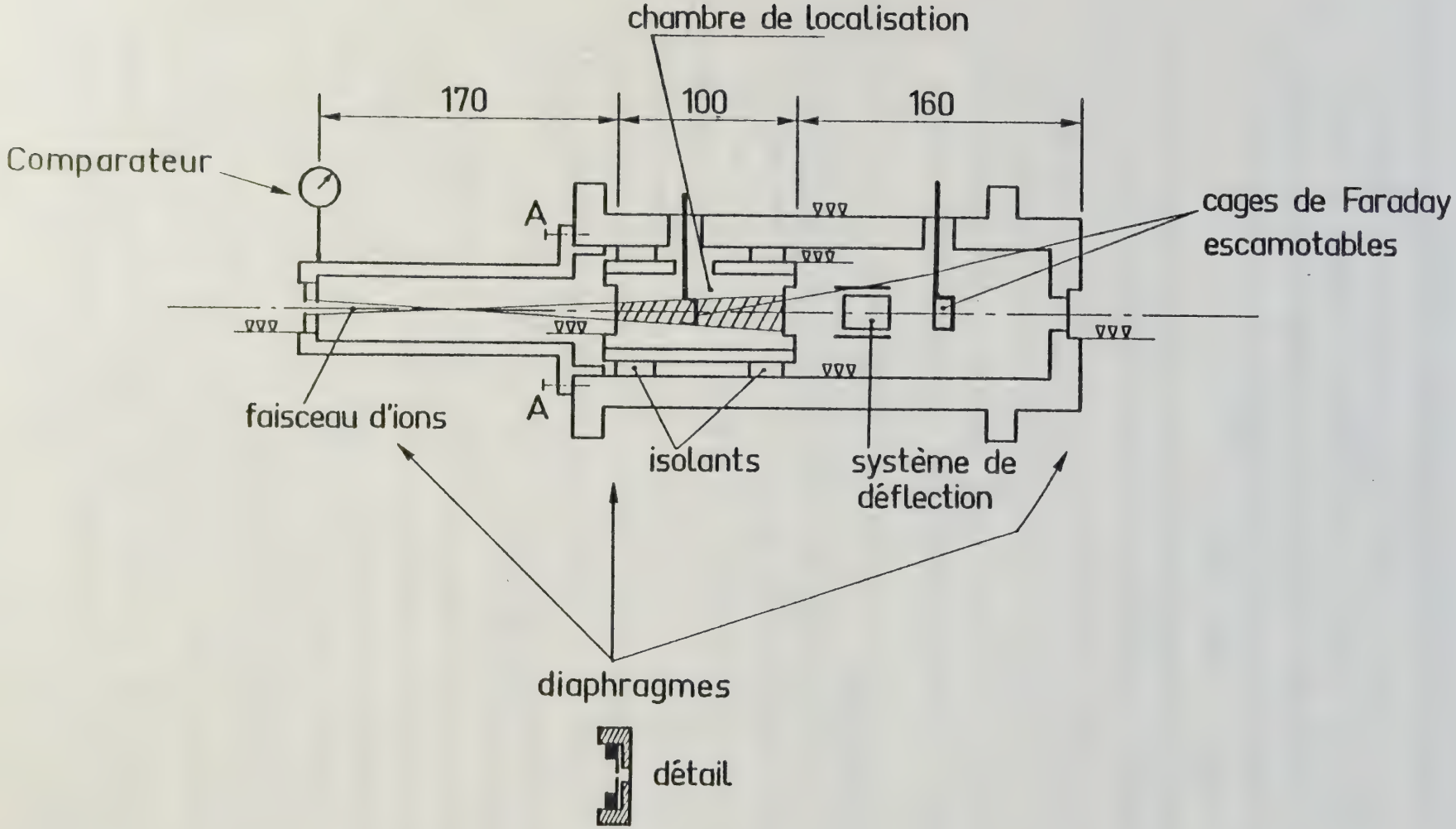
Le pinceau d'ions métastables est défini par deux trous. Un troisième trou aligné avec les deux premiers permet le passage des ions fragments émis dans la direction du pinceau d'ions métastables. Pour que l'ouverture angulaire du faisceau d'ions fragments collectés soit bien définie ces ions doivent être formés dans une région de l'espace suffisament éloignée du troisième trou. Cette région est la partie de chambre de localisation que traverse le faisceau de métastables (hachurée sur la figure 9).

Alignement des trois trous.

Afin de ne pas créer des aberrations dans les faisceaux d'ions par une correction électrostatique des trajectoires le système de discrimination a été réalisé mécaniquement avec une précision de 0,003 mm. Les trous de définition angulaire ont été percés par un laser de puissance dans des disques animés d'un mouvement de rotation. Le plan du système de discrimination angulaire est donné sur la figure 9. Les trois triangles indiquent les surfaces de référence. Les trois vis de serrage (A) permettent de réaliser un réglage au comparateur avec une précision de 0,01 mm qui correspond à un écart angulaire maximum de 10^{-5} rd.

La vérification des pièces mécaniques a été faite optiquement sur base de contrôle après grossissement par 100. La vérification expérimentale du défaut d'alignement a été effectuée à l'aide d'une lunette de visée et d'un laser d'alignement ; pour cette vérification il est nécessaire d'utiliser des trous de gros diamètre (200 μ) afin de conserver suffisamment d'intensité lumineuse et d'éviter les diffractions.

Les pièces du système de discrimination angulaire sont en acier inox amagnétique. Nous les avons cependant soigneusement désaimantées afin de supprimer l'aimantation résiduelle due à l'usinage. Nous avons lentement éloigné chacune d'elles d'une bobine d'induction de 180 mH alimentée par une tension de 110 V.



COUPE DU SYSTEME DE DISCRIMINATION ANGULAIRE

Figure 9

L'étude de l'effet du champ magnétique terrestre sur la trajectoire des ions et sa correction par un système de plaques déflectrices ont déjà été traitées /11/.

3 - Analyse, détection et comptage des ions.

- Le secteur électrostatique/12/

Les ions sont analysés en énergie par un prisme électrostatique à 127° formé d'une portion de condensateur cylindrique. Les deux électrodes en laiton doré hautes de 5 cm sont distantes de 2 ± 10^{-3}cm. Leurs rayons de courbure r_1 et r_2 sont respectivement égaux à 19 cm et 21 cm. Deux plaques parallèles isolées électriquement sont disposées de part et d'autre du secteur électrostatique. Un condensateur cylindrique parfait est constitué de deux cylindres de hauteur indéfinie et de même axe Cz. Un plan (P) perpendiculaire à Cz le coupe suivant deux cercles de centre C et de rayons r_1 et r_2. Utilisons un système de coordonnées cylindriques (r, θ, z) pour repérer la position M d'un ion. $\vec{u}$ et $\vec{u}_1$ sont des vecteurs unitaires classiques (voir fig. 10). Une différence de potentiel V_a est appliquée entre les électrodes du condensateur. Pour des raisons de symétrie évidentes, le champ électrique est parallèle à (P) et radial. Il est relié au potentiel électrostatique par la relation : $\vec{E} = - \vec{grad}.\ V$.
L'utilisation du théorème de Gauss donne :

$$\vec{E} = - \frac{V_a}{\text{Log}\frac{r_2}{r_1}} \frac{1}{r} \vec{u}$$

$$V(r) = V(r_1) + V_a \frac{\text{Log}\frac{r}{r_1}}{\text{Log}\frac{r_2}{r_1}}$$

Le champ électrique varie d'une électrode à l'autre du condensateur proportionnellement à 1/r. Les surfaces équipotentielles sont des cylindres qui s'éloignent l'un de l'autre quand r croît. L'équipotentielle moyenne ne correspond donc pas au cylindre moyen mais au cylindre de rayon $\sqrt{r_1\ r_2}$. Plus r_1 et r_2 sont grands, plus l'équipotentielle moyenne est proche du cylindre moyen. Plaçons nous dans le cas où les potentiels des électrodes sont égaux en module et opposés. L'électrode extérieure est positive pour la détection d'ions positifs. L'équipotentielle 0 correspond au cylindre de

rayon 19, 975 cm (et non pas 20,000 cm). Il faut tenir compte de cet écart de 2% quand on place la fente qui n'est donc pas au rayon moyen. Une autre solution consiste à placer la fente sur le rayon à condition d'ajouter au potentiel de l'électrode interne le potentiel supplémentaire.

$$- V_a \frac{\text{Log } \frac{r_1 + r_2}{2 r_1}}{\text{Log } \frac{r_2}{r_1}} - \frac{1}{2}$$

soit pour notre secteur électrostatique :

$$- 0{,}0125\ V_a$$

La force électrique $q \vec{E}$ qui agit sur les ions étant parallèle à un plan déterminé (P) et radiale, les ions (m,q,v) qui ont dans ce plan (P) une trajectoire circulaire sont tels que :

$$\frac{m v^2}{r} = q E$$

L'accélération radiale $\frac{v^2}{r}$ et le champ électrique étant tous les deux proportionnels à $\frac{1}{r}$, il existe entre l'énergie des ions et V_a un rapport k qui ne dépend que des caractéristiques du condensateur.

$$\frac{1}{2} mv^2 = kq\ V_a$$

$$k = \frac{1}{2 \text{ Log } \frac{r_2}{r_1}}$$

k est la <u>constante du secteur électrostatique</u>.

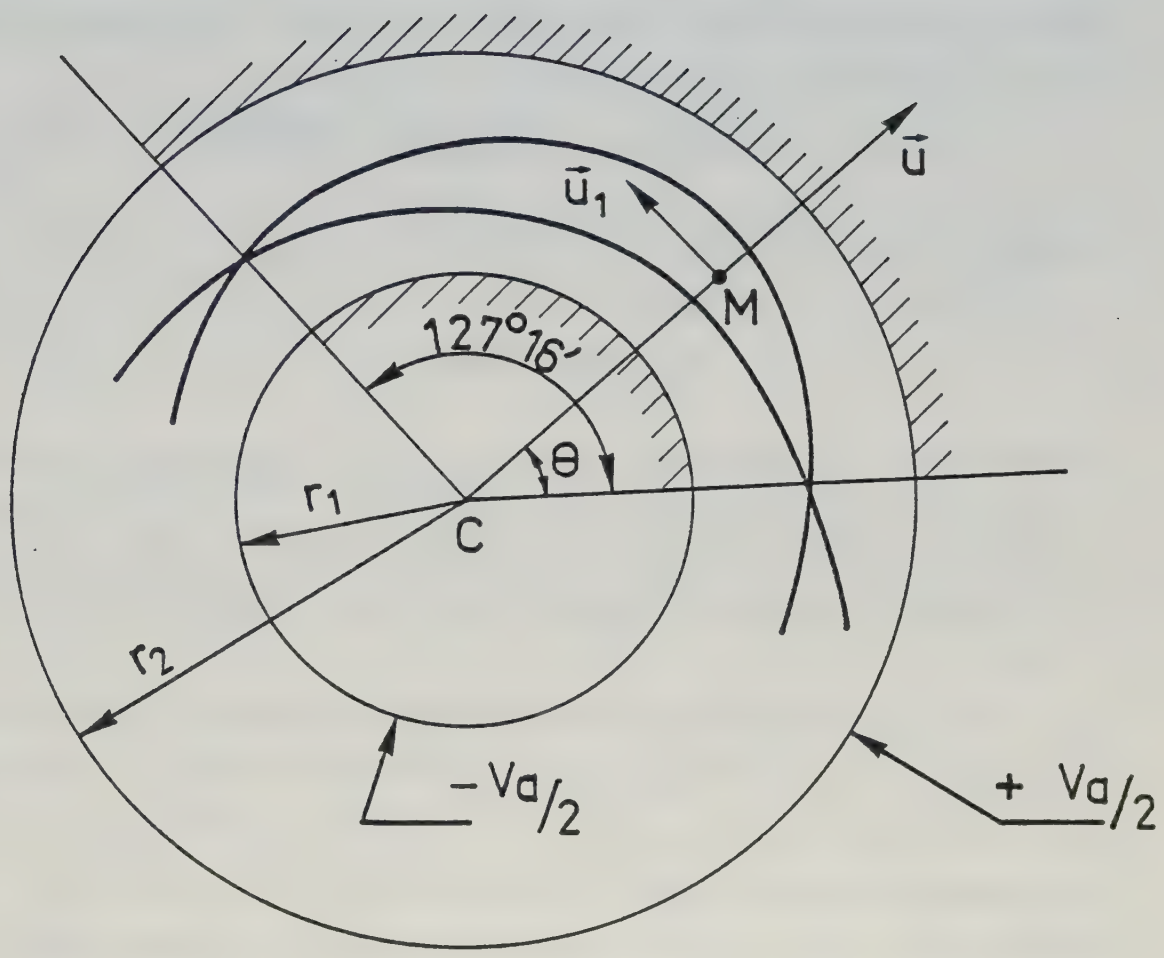
Pour l'analyseur que nous utilisons, R a une valeur calculée égale à 4,996.

Cherchons l'équation générale de la trajectoire des ions. La loi fondamentale de la dynamique projetée sur Oz montre que le mouvement y est uniforme. Projetée sur le plan (P) elle s'écrit simplement à l'aide de la variable $y = \frac{r_o}{r}$ sous la forme :

$$\frac{d^2 y}{d\theta^2} + y = \frac{c^2}{y}$$

avec $$c = \frac{v}{v_o \cos \alpha}$$

Figure 10



SCHEMA DE PRINCIPE D'UN
CONDENSATEUR CYLINDRIQUE

r_o est le rayon de l'équipotentielle 0, v la vitesse des ions de trajectoire circulaire. $v_o \cos \alpha$ définit les conditions initiales : en ($r = r_o$, $\theta = 0$) la projection v_o sur (P) de la vitesse de l'ion fait un angle α avec la trajectoire circulaire.

Cette équation n'est pas soluble analytiquement. Utilisant une méthode d'approximations successives Hughes et Rojanski /13/ en donnent la solution approchée suivante valable pour des ions dont la trajectoire s'écarte peu de la trajectoire circulaire (petites valeurs de α) :

$$y = c + (1 - c) \cos \sqrt{2}\theta - \frac{\operatorname{tg} \alpha \sin(\sqrt{2}\theta)}{\sqrt{2}} \qquad (10)$$

y ne dépend pas de α si :

$$\theta = 0$$

$$\text{ou} \quad \theta = \frac{\pi}{\sqrt{2}} = 127^\circ\ 16'$$

Les valeurs de y correspondantes sont 1 et 2 c - 1. Ces valeurs sont égales si : $v_o \cos \alpha = v$. Les points (r, $\theta = 0$) et (r, $\theta = 127^\circ\ 16'$) sont donc, en première approximation, conjugués au sens de l'optique géométrique. Ceci est à l'origine de la construction du secteur électrostatique à 127° 16'.

Soit Ox la normale à la face d'entrée d'un secteur électrostatique. Quand une différence de potentiel V_a est appliquée entre ses électrodes, le secteur électrostatique à 127° focalise sur sa fente de sortie tous les ions dont la valeur de $\frac{1}{2} m v_x^2$ est égale à $k V_a$ à condition qu'ils entrent dans l'analyseur sous un angle α petit. La valeur maximum de α pour laquelle cette conjugaison est valable peut être calculée à partir de la courbe (4) de l'article de Hughes. Pour une fente de sortie de 0,1 mm , 1° est la valeur supérieure de α dans le cas de notre secteur électrostatique, valeur cent fois supérieure à la résolution angulaire de notre appareil.

Le pouvoir de résolution du secteur électrostatique s'obtient par différentiation de l'équation (10). Il est donné par la relation :

$$\frac{1}{R} = \frac{a_1 + a_2}{r_m} + \frac{4}{3} \alpha^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{h_1 + h_2}{\pi r_o} \right)^2 \qquad (11)$$

où :

a_1 et a_2 sont les largeurs des fentes d'entrée et de sortie;

h_1 et h_2 sont les hauteurs respectives des fentes d'entrée et de sortie;

r est le rayon moyen;

α est l'angle maximum avec Ox du faisceau entrant.

Dans nos expériences, les faisceaux d'ions ont de faibles ouvertures angulaires qui ne limitent pas le pouvoir de résolution de l'analyseur. Etant donné la géométrie restreinte du système de discrimination angulaire, h_1 est toujours inférieure à 0,1 mm. La hauteur du faisceau à la sortie de l'analyseur est inférieure à 0,3 mm. Le troisième terme de l'expression 11 est donc aussi négligeable. Le pouvoir de résolution de l'analyseur s'exprime simplement par :

$$R = \frac{r_m}{a_1 + a_2} \qquad (12)$$

Le pouvoir de résolution du secteur électrostatique ne dépend pas de l'énergie des ions, sa bande passante en énergie croît avec celle-ci.

Les deux plaques parallèles horizontales permettent de fixer la position des surfaces équipotentielles mais les perturbent. L'effet de cette perturbation sur les faisceaux d'ions dont le diamètre est petit devant la hauteur du secteur électrostatique est négligeable.

Le multiplicateur d'électrons :

Les ions d'énergie déterminée par le réglage du secteur électrostatique sont détectés par un multiplicateur d'électrons de type chaneltron. Quand les extrémités du multiplicateur d'électrons sont portées à des potentiels différents sa paroi interne de résistance élevée devient une dynode continue. Un ion qui pénètre dans l'extrémité basse tension heurte la paroi et extrait un ou plusieurs électrons. Ceux-ci sont accélérés dans le tube jusqu'à ce que, frappant la paroi, ils produisent d'autres électrons secondaires. Ce processus en avalanche engendre un grand nombre d'électrons à l'extrémité haute tension du tube. Ainsi, à l'entrée d'un ion, correspond une impulsion de charge à la sortie du tube.

La sortie du multiplicateur d'électrons est à la masse ; l'entrée à une haute tension négative (environ 2,7 keV) pour la détection des ions positifs. Afin que cette haute tension ne perturbe pas les équipotentielles du secteur électrostatique, une grille reliée à la masse est placée entre le multiplicateur d'électrons et le secteur électrostatique. Cette grille attire les premiers électrons que les ions extraient du détecteur diminuant l'efficacité de détection. Une seconde grille placée entre la première et le détecteur et portée à une haute tension négative de l'ordre de 2,5 keV remedie à cet inconvénient. Dans ce montage les ions positifs sont accélérés par la tension appliquée à l'entrée du détecteur. Les impulsions délivrées par

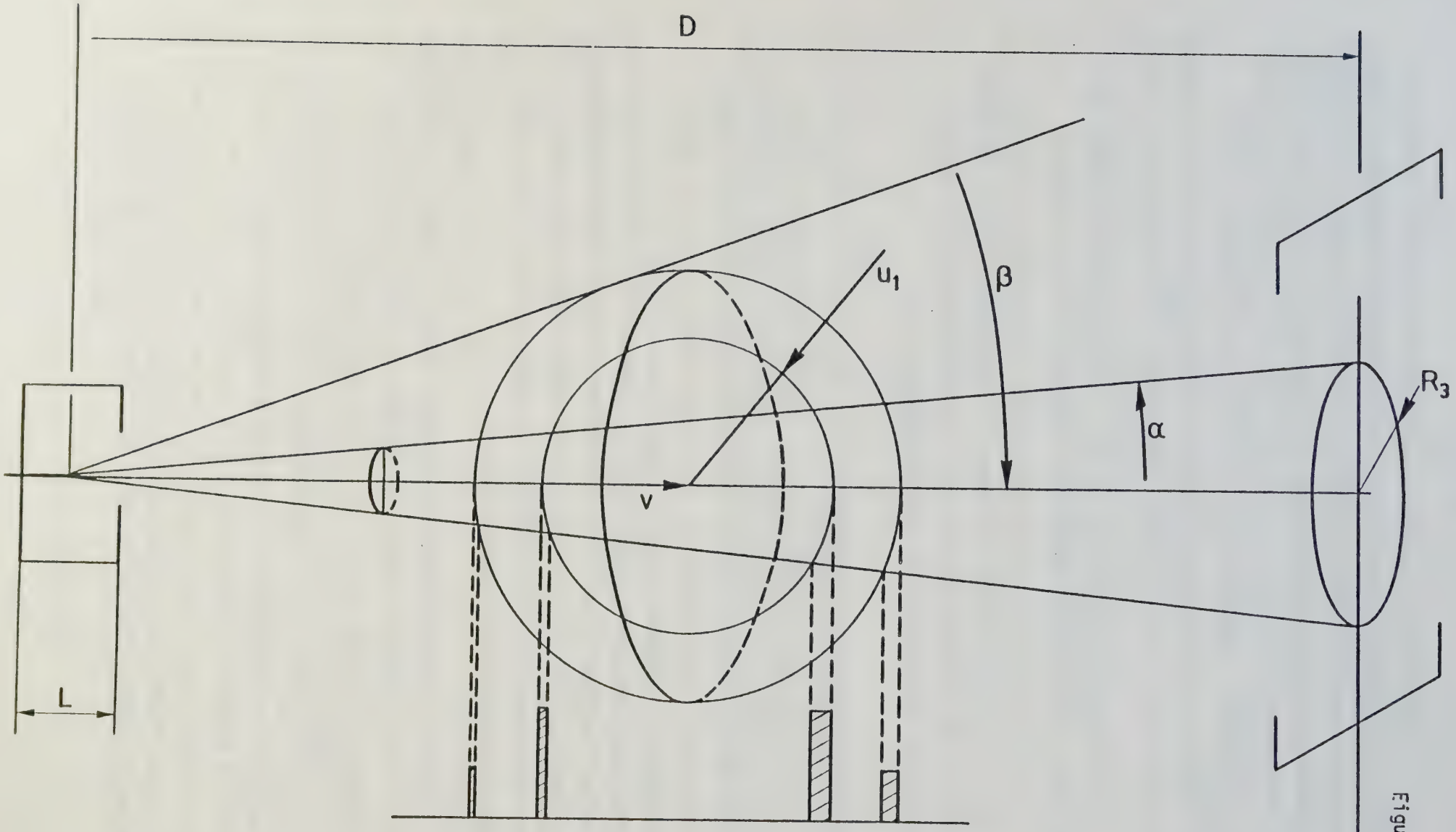


Figure 11

MODELE SIMPLE DE CALCUL DE FONCTION INSTRUMENTALE

par le détecteur d'électrons sont amplifiées et mises en forme. Un discriminateur de seuil permet d'éliminer le bruit de fond. Les ions détectés sont comptés et les informations sont strockées dans un analyseur multiéchelle. L'avance canal de ce multiéchelle commande la variation de tension aux bornes du secteur électrostatique.

III- FONCTION INSTRUMENTALE POUR LES RAIES DE PREDISSOCIATION

Nous avons montré l'importance d'une étude des effets instrumentaux pour mesurer précisément les positions énergétiques des états métastables, leurs durées de vie et la différence de leurs largeurs. Cette étude a été menée en deux temps. La compréhension des formes instrumentales des raies de prédissociation en fonction des la largeur des états métastables et de leurs durées de vie a été obtenue analytiquement dans un cas modèle. La simulation complète des raies de prédissociation par un calcul de Monte-Carlo permet l'interprétation plus quantitative des résultats expérimentaux.

- 1 étude des raies de prédissociation dans un cas modèle

Le faisceau d'ions extrait de la source pénètre après focalisation et sélection en masse dans le système de discrimination angulaire. Les fragments chargés des ions métastables qui se prédissocient dans la chambre de localisation sont analysés en énergie.

Le système de discrimination angulaire a été décrit au paragraphe précédent (voir figure 9). Les deux premiers diaphragmes (Ø 0,1 mm) distants de 160 mm définissent un pinceau d'ions d'ouverture angulaire 3.10^{-4} rd. La chambre de localisation de 100 mm de long est isolée électriquement pour séparer énergétiquement les ions qui s'y dissocient de ceux qui se fragmentent dans le reste de l'appareil. Un troisième diaphragme situé après la chambre de localisation définit l'ouverture angulaire du faisceau diffusé. La longueur de la chambre de localisation est telle qu'un nombre suffisant de décompositions s'y produisent. L'alignement mécanique des faisceaux incidents et diffusés est meilleur que 10^{-6} rd. Cette exigence mécanique est primordiale puisqu'en cas de désalignement les sphères de vitesse u sont coupées par des cordes plus courtes que le diamètre 2 u et les énergies mesurées sont plus faibles que leurs valeurs exactes (voir figure 3). Un tel alignement est incompatible avec un grand écartement entre la chambre de localisation et le troisième diaphragme. Ce dernier écartement de 170 mm entraîne une variation de l'ouverture angulaire du faisceau fragment de $8\ 10^{-4}$ à $1.2\ 10^{-3}$ rd d'un bout à l'autre de la chambre.

La figure 11 représente un modèle d'étude des raies de prédissociation. Le faisceau d'ions métastables est assimilé à un pinceau d'ouverture angulaire de largeur et de dispersion en énergie nulle. Il se propage suivant l'axe de l'appareil à la vitesse v. La chambre de localisation est supposée ponctuelle en son centre O. On suppose que les axes internucléaires des ions parents sont distribués de façon isotrope ce qui présuppose qu'aucun phénomène d'alignement des axes lors de l'extraction de la source n'a lieu. Nous traitons les processus de prédissociation de longue durée de vie ; les fragments sont donc émis de façon isotrope dans le référentiel du centre de masse. L'axe qui joint le centre de gravité de l'ion parent à l'ion fragment tourne au cours de la dissociation d'un angle θ donné par la formule de Kennard/[14]. Les extrémités du vecteur vitesse du fragment chargé dans le référentiel du centre de masse se répartissent uniformément sur une sphère de rayon u. Les fragments collectés sont ceux dont la vitesse totale est dans le cône issu de O qui s'appuie sur le diaphragme de sortie du système de discrimination angulaire. L'ouverture angulaire de ce cône est :

$$\alpha = \mathrm{Arct}_g \frac{R_3}{D}$$

R_3 est le rayon du diaphragme et D sa distance au centre de la chambre de localisation.

Les fractions d'ions collectés vers l'avant et vers l'arrière sont proportionnelles à l'une et l'autre des surfaces des calottes sphériques découpées par le cône défini précédemment sur la sphère des extrémités du vecteur vitesse $\vec{u}$ soit à :

$$2\pi(1 - \cos \alpha_o^{\pm}) \sim \pi \alpha_o^{\pm 2}$$

$\alpha_o^{\pm}$ (figure 3) sont reliés à α par la relation :

$$\cos \alpha_o^{\pm} = -\frac{v}{u} \sin^2 \alpha \pm \cos \alpha \sqrt{1 - \left(\frac{v}{u} \sin \alpha\right)^2}$$

qui en première approximation s'écrit :

$$\alpha_o^{\pm} \sim \alpha \sqrt{\frac{m_A \; E_o}{m_B \; W}}$$

Ainsi, la surface des raies de prédissociation est proportionnelle à W^{-1}, la raie avant étant légèrement plus intense que la raie arrière puisque l'angle α_o^{+} est supérieur à $\Pi - \alpha_o^{-}$.

Pour un faisceau d'ions métastables AB^+ de masse 5 et d'énergie 5 keV qui libère en se dissociant en A^+ (masse 1) et B une énergie W de 0.1 eV et pour une ouverture angulaire α du faisceau d'ions fragments A^+ collectés de 10^{-3} rd, la fraction d'ions A^+ collectés est de 0.6 % et l'écart relatif des surfaces des raies de prédissociation avant et arrière de 4%. Si la durée de vie de l'état métastable est de $3\ 10^{-6}$s, le temps de vol t_o de $3\ 10^{-6}$ s et le temps de traversée de la chambre de localisation de 10^{-7}s, la fraction d'ions métastables détectés est de $6\ 10^{-5}$.

La forme des raies de prédissociation dépend évidemment de la grandeur analysée. Un secteur magnétique analyse la projection sur Ox de l'impulsion $m_{A^+}(v_x + u_x)$ des fragments chargés. Cette impulsion appartient aux intervalles :

$$\left[m_{A^+}(v - u),\ m_{A^+}(v - u\cos(\pi - \alpha_o^-)) \right]$$

et

$$\left[m_{A^+}(v + u\cos\alpha_o^+),\ m_{A^+}(v + u) \right]$$

tandis qu'un secteur électrostatique analyse l'énergie associée à cette projection soit :

$$E^x = \frac{1}{2} m_{A^+} (v_x + u_x)^2$$

comprise dans les intervalles correspondants.

La fraction d'ions fragments collectés dans la bande élémentaire d'impulsion dp_x est :

$$\frac{2\pi\ u \sin\alpha_o \times u\, d\alpha_o}{4\pi u^2} = \frac{dp_x}{2} \sqrt{\frac{m_{AB}}{m_A\, m_B\, W}}$$

Elle est proportionnelle à :

$$\cdot \frac{dE^x}{2\sqrt{E^x}} = \sqrt{\frac{m_{AB}}{2\, m_B\, W}}$$

dans la bande élémentaire d'énergie dE^x.

Au premier ordre en $\sqrt{W/E_o}$ E^x, est égal à E_o. Ainsi dans les deux cas d'analyse, les raies sont des rectangles de hauteurs proportionnelles à $W^{-1/2}$.

Nous avons implicitement supposé la probabilité de transmission des analyseurs constante avec l'angle d'émission des fragments puisque notre faisceau a une ouverture angulaire de 10^{-3} rd négligeable devant l'angle d'acceptance de l'analyseur ($\alpha = 1°$) .

La surface des raies de forme rectangulaire est proportionnelle à W^{-1} et leur hauteur à $W^{-1/2}$. La largeur des raies est donc proportionnelle à $W^{-1/2}$. Les expressions des largeurs sont les suivantes :

$$\Delta E_{D.A} = \alpha^2 \frac{m_A^{3/2} E_o}{\sqrt{2 m_B m_{AB}}} W^{-1/2}$$

dans le cas d'une analyse par secteur magnétique et

$$\Delta E_{D.A.} = \alpha^2 \frac{m_A^{3/2} E_o^{3/2}}{m_{AB} m_B^{1/2}} W^{-1/2}$$ dans le cas d'une

analyse par secteur électrostatique.

On améliore le modèle précédent en faisant intervenir la longueur de la chambre de localisation. La largeur des raies de prédissociation dépend de l'ouverture angulaire α du faisceau fragment . Celle-ci varie d'un bout à l'autre de la chambre de localisation. Chaque raie de prédissociation est donc la superposition des raies élémentaires associées à chaque élément différentiel de longueur de chambre. Les raies élémentaires ayant toutes même hauteur mais des largeurs croissantes avec l'ouverture angulaire α, les raies de prédissociation auront un flanc extérieur abrupt et décroîtront vers l'intérieur du spectre avec une pente d'autant plus douce que W est petit.

Les conclusions précédentes supposent que les analyseurs d'énergie ou d'impulsion des fragments ont des pouvoirs de résolution infinis.

Les réponses des analyseurs en énergie sont souvent assimilées à des gaussiennes de largeur à mi-hauteur $\Delta E_{s.e.} = E(A^+)/R$ où R est le pouvoir de résolution . Les énergies W mesurées étant faibles devant l'énergie cinétique E_o des ions métastables, $\Delta E_{s.e}$ est, au premier ordre, indépendant de W.

Les raies de prédissociation sont le produit de convolution des raies précédemment décrites avec cette gaussienne.

Quand l'élargissement des raies dû à la discrimination angulaire est négligeable devant celui dû au secteur électrostatique, c'est à dire pour les valeurs de W supérieures à $m_A^3 / (m_{AB}^2\ m_B)\ \alpha^4\ ER^2$ les raies de prédissociation sont des gaussiennes de hauteurs et de surfaces proportionnelles à W^{-1} centrées sur les valeurs réelles de W.

En cas contraire la convolution rendra les raies de prédissociation dissymétriques (flanc extérieur abrupt), leur maxima étant décalé vers une valeur de W inférieure au W réel. Les hauteurs des raies seront proportionnelles à $W^{-1/2}$, leurs surfaces étant toujours proportionnelles à W^{-1}.

Dans un cas intermédiaire, les raies seront plus ou moins dissymétriques, de maxima décalés vers une valeur de W inférieur au W réel, de hauteurs proportionnelles à $W^{-\alpha}$ (α compris entre 1 et 1/2) et de surface toujours proportionnelle à W^{-1}.

La dispersion énergétique de la source, ΔE_s est une troisième cause d'élargissement des raies qui se convolue aux élargissements précédents. On la réduit au maximum expérimentalement et elle ne modifie pas les conclusions précédentes.

L'intensité d'un faisceau de métastables de durée de vie τ décroit tout au long de la chambre de localisation suivant la loi $e^{-t/\tau}$. Une baisse d'intensité d'un facteur 10 de l'entrée à la sortie de la chambre traversée en $2\ 10^{-7}$ s par des ions de vitesse $4.4\ 10^5$ m/s s'obtient pour une durée de vie τ_o de $9\ 10^{-8}$ s. On observera alors une réduction des effets liés à la longueur de la chambre de localisation.

En cas de peuplement collisionnel de niveaux de courtes durées de vie, on pourra observer un élargissement symétrique des raies de prédissociation pour des largeurs des niveaux supérieures à 2 meV ($\tau < 10^{-13}$s).

2 - Simulation complète des raies par un calcul de Monte-Carlo

Il est impossible de réaliser un calcul analytique complet des raies de prédissociation incluant :

- la géométrie du système de discrimination angulaire ;
- la dispersion énergétique de la source, la forme du faisceau parent et sa densité spatiale ;
- la distribution du lieu de la dissociation de l'ion métastable (elle dépend de la durée de vie) ;
- la largeur de l'état métastable et la distribution angulaire d'émission des fragments dans le référentiel du centre de masse ;

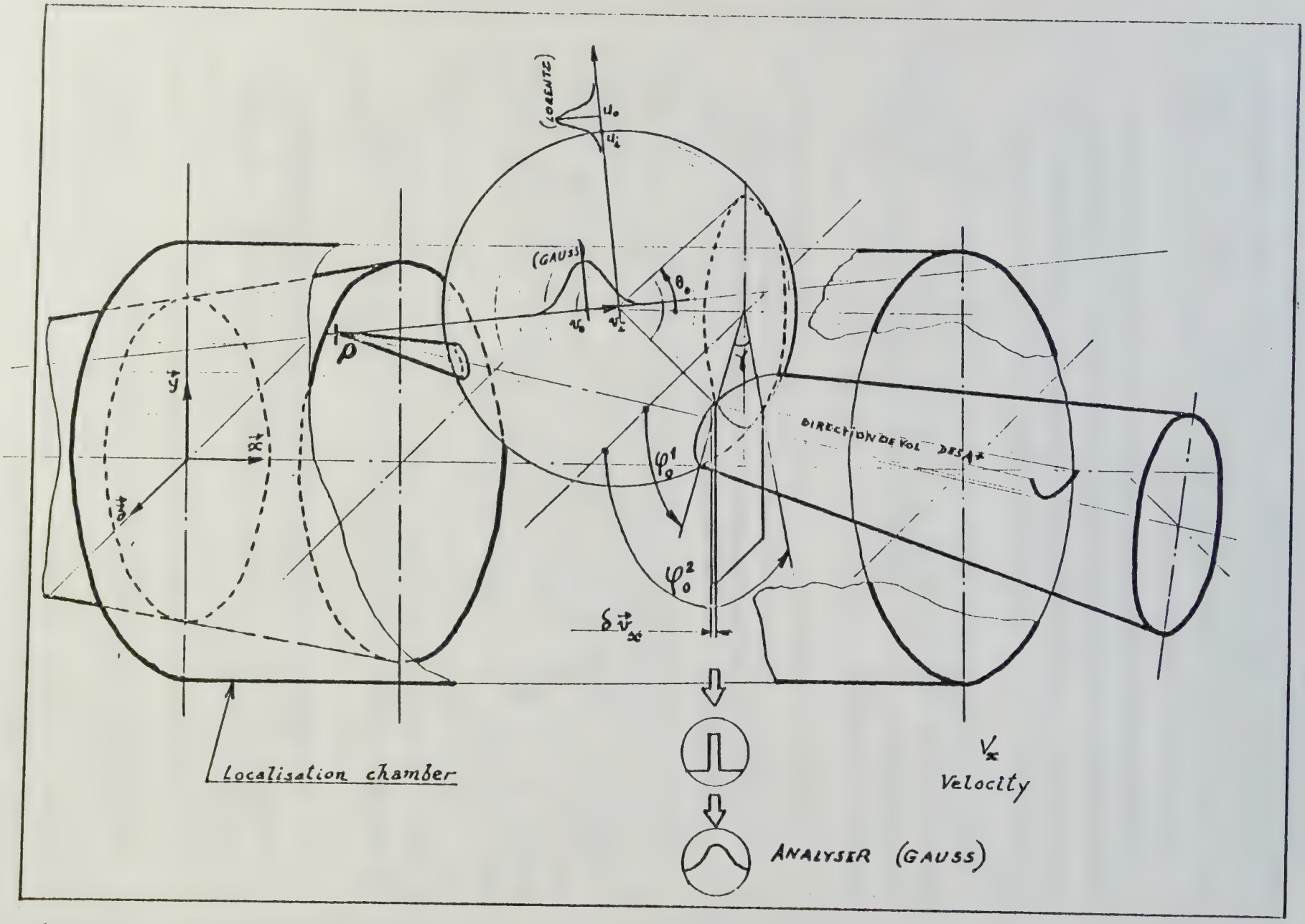


Figure 12 : présentation des paramètres inclus dans la simulation Monte-Carlo.

- la réponse du secteur électrostatique.

Nous avons donc mis au point un programme de simulation de l'expérience qui calcule la trajectoire d'un grand nombre d'ions dans l'appareil à partir des lois de la mécanique classique et de l'électrostatique. Les vitesses et positions initiales des ions métastables et des ions fragments sont tirées au hasard suivant la méthode de Monte-Carlo pour reproduire les conditions expérimentales et la cinématique de la prédissociation.

2-1 Description de la simulation

Les paramètres nécessaires pour une simulation de l'ensemble des trajectoires des ions apparaissent sur la figure 12. Le premier cône définit le profil du faisceau parent. P est le point de la dissociation auquel est associé le vecteur vitesse des ions parents $\vec{v}_o$. Les vitesses des fragments dans le référentiel du centre de masse sont distribuées sur une sphère de rayon u. Les fragments dont la vitesse totale appartient aux calottes intersections de la sphère et du cône issu de P qui s'appuie sur le diaphragme d'entrée de l'analyseur vont être collectés. Les fragments dont la vitesse s'appuie sur l'intersection de ces calottes avec des plans verticaux apparaîtront avec les mêmes énergies. Une direction de vol de ces fragments est représentée sur la figure sous l'intitulé "direction de vol des A^+".

Quand le faisceau d'ions métastables qui pénètre dans la chambre de localisation est parallèle, on repère la position d'un ion sur le diaphragme d'entrée de la chambre par un tirage aléatoire uniforme sur ce diaphragme. Quand le faisceau converge entre les deux premiers diaphragmes, l'angle de sa vitesse avec Ox est choisi dans l'ouverture angulaire du faisceau avec une densité uniforme. Dans les deux cas, on tient compte de la distribution énergétique du faisceau d'ions parents en choisissant l'énergie cinétique de l'ion métastable selon une distribution gaussienne. On calcule la variation de vitesse de l'ion qui pénètre dans le volume équipotentiel de la chambre de localisation. Le long de la trajectoire de cet ion dans la chambre, on tire au hasard le lieu P de la dissociation suivant une distribution exponentielle décroissante associée à la durée de vie τ_i de l'ion métastable. Au point P de la dissociation, on choisit de façon isotrope une direction d'émission (θ_o, φ_o) du fragment chargé dans le référentiel du centre de masse. La discrimination angulaire des faisceaux limite les domaines de variation des angles θ_o, et φ_o : la fraction d'ions fragments émis qui sont collectés n'est que de l'ordre de 10^{-3}. Un calcul analytique préalable fournit les intervalles de variation des angles θ_o et φ_o. On ne tire que les directions d'émissions qui donneront des ions collectés. Le temps de calcul de la simula-

lation par l'ordinateur en est considérablement réduit. L'énergie de dissociation associée à l'état métastable i est choisie selon une distribution lorentzienne / 15 p. 1334/ centrée en W_i et de largeur à mi-hauteur la largeur de l'état Γ_i. On lui fait correspondre une vitesse d'émission du fragment distribuée autour de u_o. On suit alors la trajectoire du fragment chargé de A^+ jusqu'à la sortie du volume équipotentiel où sa vitesse subit une nouvelle variation. On détermine le point d'impact du fragment A^+ dans le trou définit par le troisième diaphragme circulaire croisé avec le fente d'entrée du secteur électrostatique pour vérifier l'exactitude du calcul analytique précité. On calcule l'énergie du fragment $E^x = \frac{1}{2} m_{A^+} v_x^2$ et on l'analyse comme le secteur électrostatique le ferait, selon une gaussienne centrée en E^x, de largeur à mi-hauteur $\Delta E = \frac{E^x}{R}$ où R est le pouvoir de résolution du secteur. L'itération de cette simulation reconstitue un grand nombre de trajectoires d'ions et donc les raies de prédissociation avant et arrière Y_i^{sim}. Pour chaque état métastable de durée de vie τ_i et pour chaque trajectoire la probabilité de dissociation dans la chambre de localisation est prise égale à 1. Si le même nombre de tirages est effectué pour tous les états métastables, on reconstitue le sepctre total en superposant les contributions des raies i pondérées par le facteur :

$$P_i \; e^{-t_o/\tau_i} \; (1 - e^{-\Delta t/\tau_i})$$

P_i est le peuplement de l'état métastable i à la sortie de la source et $e^{-t_o/\tau_i} (1 - e^{-t/\tau_i})$ est la fraction d'ions métastables qui se dissocient dans la chambre de localisation. Le spectre simulé peut donc s'inscrire :

$$Y^{sim} = \sum_i P_i \, e^{-t_o/\tau_i} \; (1 - e^{-\Delta t/\tau_i}) \; Y_i^{sim}$$

Le principe du tirage des variables aléatoires suivant la méthode de Monte-Carlo, les détails du calcul des trajectoires des ions et les calculs analytiques déterminant les intervalles de variations des angles θ_o et φ_o sont présentés dans l'appendice 1.

2-2 Etude des raies de prédissociation

Nous avons simulé une vingtaine de raies de prédissociation d'ions métastables AB^+ de masse 5 et d'excès d'énergie W , variant de 0,0001eV à 0.5 eV en fragments A^+ de masse 1 et B dans des conditions expérimentales typiques :

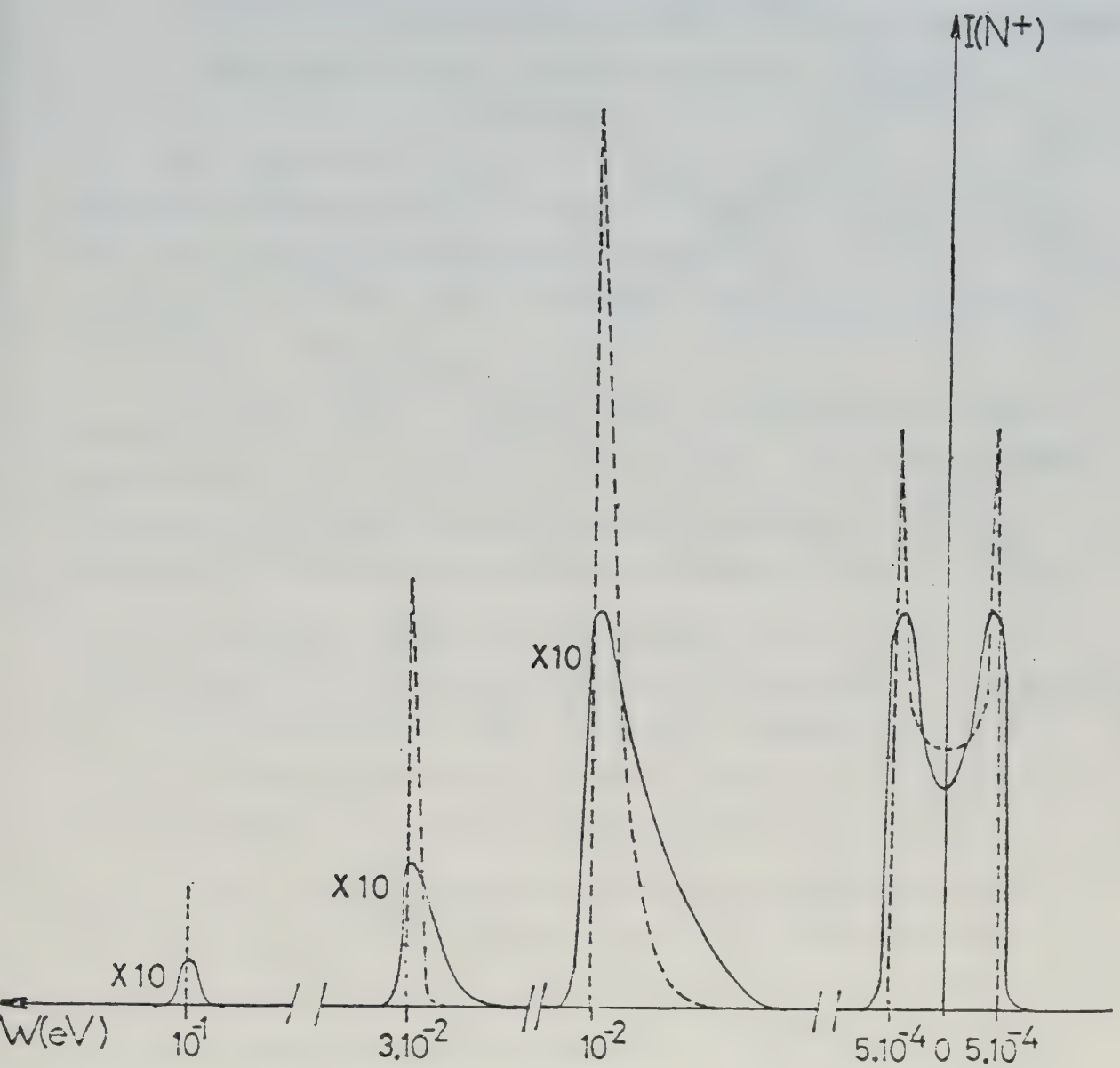


Figure 13 : Evolution de la forme et de l'intensité I des raies de prédissociation avec les positions énergétiques W discrètes des états métastables. On a indiqué en pointillé la raie créée par la discrimination angulaire et en trait plein sa convolution avec la réponse gaussienne du secteur électrostatique.

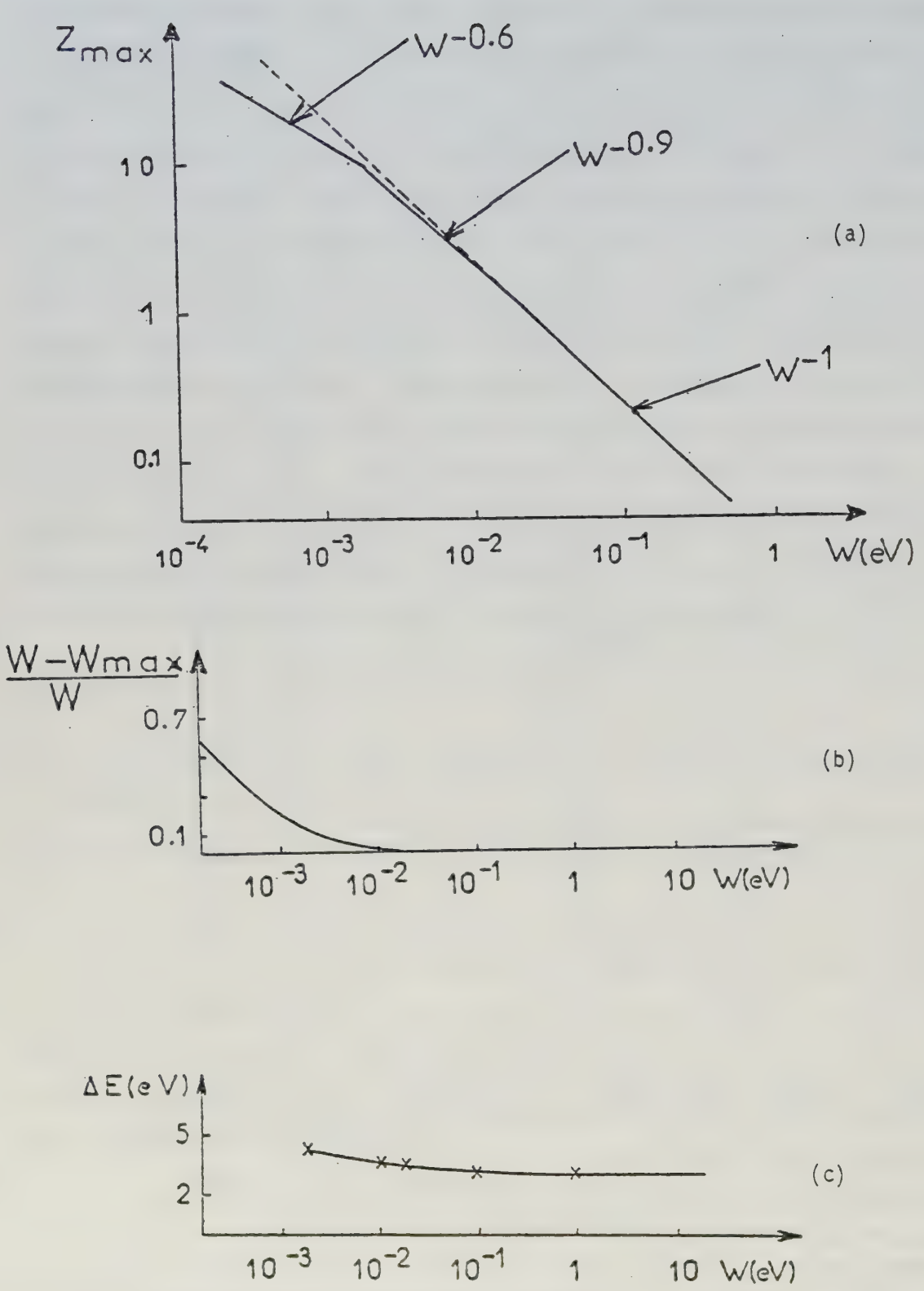


Figure 14 : Evolution d'une raie de prédissociation (a - hauteur, b-déplacement relatif du maximum, c - largeur) suivant la position énergétique W de l'état.

- énergie cinétique E_o de 5 keV avec une dispersion de 1 eV ;
- diamètres des trois diaphragmes de 0.25, 0.23 et 0.30 mm;
- largeur de la fente d'entrée du secteur électrostatique de 0.03 mm ;
- pouvoir de résolution du secteur électrostatique de 3 300.

Les quatre raies arrières (W= 0.1 eV, 0.03 eV, 0.015 eV et 0.0005 eV) représentées sur la figure 13 sont significatives. De forme gaussienne à grand W, elles deviennent dissymétriques à partir de W = 0.03 eV; la séparation des raies avant et arrière ne s'effectue plus à partir de W = 0.002 eV.

Nous avions trouvé dans le cas modèle une dépendance des hauteurs des raies en $W^{-\alpha}$,α étant compris entre 1/2 et 1. Nous avons donc tracé en coordonnées logarithmiques l'évolution de la hauteur d'une raie avec W (figure 14- a). Au-dessus de W = 0.05 eV, la hauteur d'une raie suit une variation en W^{-1} dont elle s'écarte sensiblement à partir de W = 0.005 eV.

La figure 14-b représente le déplacement relatif du maximum d'une raie par rapport à la valeur de W injectée dans la simulation. C'est une perturbation instrumentale peu sensible pour les grandes valeurs de W.

La largeur d'une raie est une fonction décroissante de W qui tend vers l'élargissement dû au secteur électrostatique. (figure 14-c).

Il nous a paru intéressant de comparer les résultats du tirage Monte-Carlo qui reproduit fidèlement l'expérience à ceux obtenus dans le cas modèle précédemment étudié. Le tableau 1 compare les largeurs des raies calculées dans le cas modèle à celles obtenues par la simulation . Seul le calcul Monte Carlo peut donner la valeur précise du déplacement du sommet des raies et leurs hauteurs relatives quand l'élargissement des raies créé par le système de discrimination angulaire devient de l'ordre de grandeur de celui dû au secteur électrostatique.

Simultanément à ce travail, Maas /8/ a effectué une simulation des raies de prédissociation dans un cas d'analyse des fragments par secteur magnétique.

W	0.01	0.03	0.1	0.2
$\Delta E_{S.E.}$	0.3	0.3	0.3	0.3
$\Delta E_{D.A.}$	0.17	0.10	0.05	0.03
ΔE (cas modèle)	0.34	0.32	0.30	0.30
ΔE (simulation Monte-Carlo)	0.38	0.34	0.31	0.31
Ecart relatif	11 %	6 %	3 %	3 %

Tableau 1: Les largeurs des raies déduites des expression de $\Delta E_{S.E.}$ et $\Delta E_{D.A.}$ (page 44) par la relation:

$$\Delta E(\text{cas modèle}) = \sqrt{\Delta E_{S.E}^{\,2} + \Delta E_{D.A.}^{\,2}}$$

sont comparées à celles que donne la simulation Monte-Carlo. Pour un certain pouvoir de résolution de l'appareillage, leur écart relatif croît quand la position énergétique W de l'état prédissociatif diminue.

IV - FONCTION INSTRUMENTALE POUR LES DISTRIBUTIONS D'ENERGIE DES FRAGMENTS DE DISSOCIATION PAR COLLISION

La transformation des distributions d'énergie cinétique des fragments A^+ de dissociation par collision d'ions AB^+ rapides sur une cible a été déterminée par Fournier/16/ et Durup /17/ Caudano et Delfosse/18 / Anderson/19 / , Price /20/ et Goh /21/ Ils ont obtenu les sections efficaces de dissociation par collision d'ions AB^+ sur une cible atomique, différentielles en énergie, à angle nul et intégrées sur toutes les directions d'émission de la cible. Dans ces expériences, la chambre de collision, de dimension petite par rapport à sa distance au diaphragme d'entrée de l'analyseur en énergie des fragments, est assimilée à un point. La distribution en énergie W des fragments étant continue, les ions fragments associés à toute une bande en énergie W sont collectés dans la bande passante en énergie ΔE du secteur électrostatique. La fraction d'ions de vitesse donnée u(W), collectés par le diaphragme d'entrée de l'analyseur dans la bande passante ΔE, est proportionnelle (fig. 15) à l'angle solide défini sur la sphère du rayon u par le cône d'acceptance de l'analyseur et les deux plans transverses

$E - \frac{\Delta E}{2}$ et $E + \frac{\Delta E}{2}$. La sommation, dans ce domaine, sur les différentes vitesses $u(w)$ consiste en une transformation par l'appareillage d'une distribution de vitesse u uniforme et isotrope. Cette transformation est appelée efficacité de collection de l'appareillage et notée $f(E,\Delta E)$. L'intensité du spectre expérimental s'ecrit sous la forme :

$$I(E, \Delta E) = f(E, \Delta E)\, \sigma(\bar{u}(W))$$

La valeur moyenne de la vitesse, dans le référentiel du centre de masse , des ions fragments collectés dans la bande passante ΔE est appelée $\bar{u}(W)$. La section efficace de dissociation par collision, $\sigma(\bar{u}(W))$ s'obtient donc en divisant chaque point du spectre expérimental par l'efficacité de collection:

$$\sigma(\bar{u}(W)) = I(E, \Delta E)/f(E,\Delta E) \qquad (13)$$

Cette procédure n'est exacte que si l'on peut définir une valeur moyenne de la vitesse u dans les différentes bandes passantes ΔE.

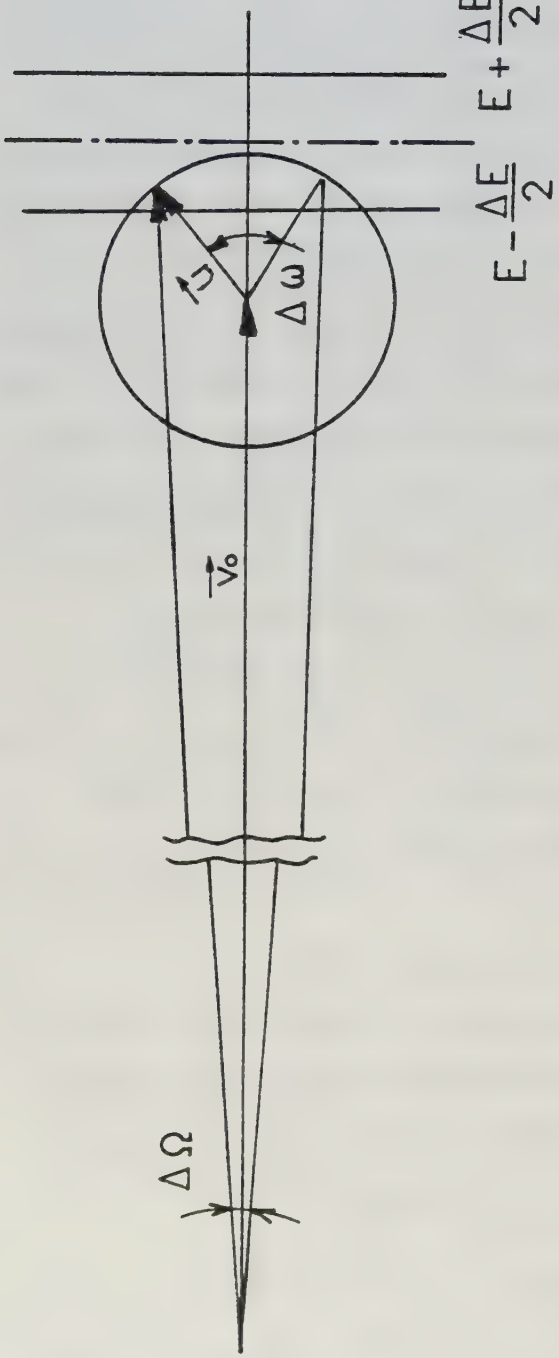


Figure 15 : Schéma de principe pour le calcul de la fonction d'appareil continue (cf référence 17). $\Delta\Omega$ et $\Delta\omega$ sont les angles solides de collection des fragments dans les systèmes de référence du laboratoire et du centre de masse.

En effet, comme l'a souligné Goh/21/, il est plus exact d'écrire l'intensité du spectre expérimental comme la sommation:

$$I(E,\Delta E) = \sum_{i} f(E,\Delta E, u_i , \delta u_i)\ \sigma_i(u_i)$$

des contributions de différents intervalles de vitesse δu_i petits par rapport à l'écart de vitesse u attaché à la bande passante ΔE. Goh utilise une notation matricielle ou l'indice j se rapporte à $(E,\Delta E)$. Il obtient :

$$I_j = \sum_{i} \left[f_{ij} \right] \sigma_i(u_i)$$

L'inversion de ce système d'équations linéaires donne la section efficace pour la vitesse u_i comme une somme pondérée des contributions des différents points du spectre expérimental :

$$\sigma_i(u_i) = \sum_{j} \left[f_{ij} \right]^{-1} I_j \qquad (14)$$

1 - <u>Détermination des sections efficaces à partir de l'efficacité de détection de l'appareillage</u>.

Dans le cas de nos expériences où la chambre de collision a été choisie assez longue pour favoriserla collection des espèces métastables, nous nous appuyons sur une simulation Monte-Carlo de raies discrètes. En traçant une figure analogue à la figure 14, nous déterminons à partir de quelle valeur de W on peut faire correspondre, à chaque bande passante de l'appareil, un W suffisamment proche de la valeur locale pour rendre l'expression (13) applicable. Par contre, la déconvolution par l'expression (14) sera indispensable pour les petites valeurs de W ; les valeurs de f_{ij} seront calculées à partir de la simulation Monte-Carlo. Cette déconvolution perd son sens pour les valeurs de W trop faibles pour lesquelles la discrimination angulaire ne joue plus.

Nous utilisons un secteur électrostatique qui analyse "l'énergie suivant Ox" des ions fragments :

$$E^x = \frac{1}{2} m_{A^+} (v + u)^2 = \frac{1}{2} m_{A^+} v^2 + m_{A^+} \left(vu + \frac{u^2}{2} \right)$$

Nous mesurons donc la section efficace en fonction de la quantité : $A = vu + u^2/2$

On a $\sigma(E)\, dE = \sigma(u)du$

$$\rightarrow \sigma(u) = m_{AB}(v + u)\, \sigma(E)$$

La vitesse u étant négligeable devant v nous mesurons expérimentalement des sections efficaces différentielles en impulsion du fragment chargé dans le référentiel du centre de masse. Les sections efficaces différentielles en énergie W s'obtiennent à partir des précédentes, en utilisant la relation (1) reliant u à W et l'identité :

$$\sigma(u)\, du = \sigma(W)dW$$

on obtient :

$$\sigma(W) = \frac{1}{m_{AB}} \sqrt{\frac{m_B}{2\, m_A W}}\, \sigma(u) \qquad (15)$$

En résumé, pour les grandes valeurs de W, l'efficacité de détection de l'appareil est proportionnelle à W^{-1} (voir figure 14). La section efficace différentielle en impulsion s'obtient en multipliant canal par canal le spectre expérimental par u^2 :

$$\sigma(\bar{u}(W)) \sim I(E^x, \Delta E^x)\, u^2 \qquad (16)$$

La section efficace différentielle en énergie s'obtient en multipliant canal par canal le spectre expérimental par $W^{1/2}$:

$$\sigma(\bar{W}) \sim I(E^x, \Delta E^x)\, W^{1/2} \qquad (17)$$

2 - Méthode de convolution

Une seconde méthode, qui est de convolution, consiste à injecter dans la simulation Monte-Carlo de l'expérience une distribution analytique de W que l'on modifie jusqu'à ce que le résultat s'ajuste à l'expérience. Pratiquement, cette distribution analytique se substitue à la distribution lorentzienne utilisée précédemment pour décrire la largeur d'un niveau discret (figure 12). Cette méthode sera utilisée dans le cas de la dissociation par collision de l'ion moléculaire NO^+.

CHAPITRE 2

ETUDE DE LA PREDISSOCIATION PAR ROTATION DE L'ION MOLECULAIRE HeH^+

I - INTRODUCTION

1 - Importance de l'ion moléculaire HeH^+ et données existantes

L'étude expérimentale de l'ion moléculaire HeH^+ intéresse des domaines aussi variés que la physique moléculaire, l'astrophysique et la physique nucléaire. L'ion moléculaire HeH^+, composé d'un proton et d'un noyau d'hélium entourés de deux électrons est le plus simple des systèmes moléculaires stables à couche fermée. C'est un ion hétéronucléaire. Contrairement aux états électroniques des ions homonucléaires et en particulier de H_2^+, les états électroniques de l'ion HeH^+ ne sont pas dédoublés en états pairs (g) et impairs (u) dans la symétrie par rapport au centre de gravité moléculaire : la courbe de potentiel de l'état fondamental de l'ion HeH^+ n'est reliée à aucune courbe de potentiel répulsive. De plus , cette courbe de potentiel est distante de 11 eV des premiers états électroniquement excités. L'hélium et l'hydrogène sont parmi les composants les plus abondants de l'univers interstellaire et coexistent dans les régions HI et HII. Dabrowski et Herzberg /22/ ont essayé d'interpréter des raies non identifiées observées dans la nébuleuse planétaire et la nébuleuse d'Orion par la désactivation radiative d'états quasi liés de HeH^+ formés par prédissociation inverse à partir d'un atome d'hélium et d'un proton ; la prédissociation de l'ion HeH^+ en H^+ + He avait en effet été mise en évidence par des mesures sur la distribution d'énergie cinétique du fragment H^+ de dissociation spontanée de HeH^+/5, 23/. L'observation par Stecker et Milligan /24/ d'une baisse d'intensité du spectre d'émission d'un certain nombre de jeunes étoiles dans la région 1600-2400 Å où HeH^+ peut absorber conforte cette interprétation. Les calculs par Flower et Roueff /25/ des constantes de vitesse de formation de HeH^+ par prédissociation inverse la conteste . Mais ces calculs ont été repris lors de l'étude de Roberge et Dalgarno /26/ sur les nuages denses de planètes nébuleuses soumises au rayonnement cosmique et à des radiations ultraviolettes.

L'intérêt porté à HeH^+ a été initialement motivé par la réaction de désintégration nucléaire de l'hydrogène tritié :

$$HT \longrightarrow {}^3He\ H^+ + \bar{e} + \nu$$

On recherche actuellement la masse de neutrino en mesurant la distribution d'énergie cinétique de l'électron. Cette masse est très faible, environ une dizaine d'électron-volts.

L'ion moléculaire HeH^+ apparaît dans le spectre de masse des décharges de mélanges d'hélium et d'hydrogène mais peu de données expérimentales ont été obtenues. Des expériences de diffusion de faisceaux moléculaires /27/ ont donné 2.0 eV comme profondeur de son puits de potentiel . Les positions énergétiques et les durées de vie de cinq de ses niveaux quasi liés se prédissociant par rotation ont été mesurées par spectrométrie de translation / 28,29, ce mémoire/. C'est un test très sensible de la courbe de potentiel de son état fondamental jusqu'à une distance internucléaire de 5 ua. Des transitions pour les bandes $v = 1 \leftarrow 0$ et $v = 2 \leftarrow 0$ de HeH^+ ont été observées par deux groupes d'expérimentateurs par spectrométrie d'absorption en faisceaux d'ions avec accord Döppler. Tolliver, Kyrala et Wing /30/ ont observé les lignes P(12) et P(13) de la bande fondamentale et trois lignes de la bande $v = 2 \leftarrow 0$ tandis que Bernath et Amano /31/ observent les neuf lignes, de P(4) à R(4), de la bande fondamentale avec un laser accordable à cristaux de $LiNbO_3$

Dabrowski et Herzberg projettent d'obtenir les spectres infrarouges d'ions HeH^+ produits dans une décharge à l'aide de la technique de spectrométrie par transformée de Fourier. Il existe aussi un projet d'étude des états excités de $^3He\ H^+$ formés lors de la désintégration nucléaire de HT. L'émission β du tritium de la molécule HT a initialement été étudié théoriquement par Schwartz et Cantwell / 32/ et expérimentalement par Snell, Pleasanton et Leming /33/ par spectrométrie de masse. Les conclusions de ces travaux sont que l'ion $^3He\ H^+$ représente 93% des produits de décomposition et portent sur l'abondance des états électroniquement excités de $^3HeH^+$. La désintégration nucléaire de HT est ainsi une source d'ions $^3He\ H^+$ excités dont Messieurs Fournier, Botter et Guelachvili se proposent d'étudier le spectre infrarouge et ultraviolet lointain.

De très nombreux calculs ab initio de l'état électronique fondamental de HeH^+ ont été réalisés depuis le premier calcul par Glocker /34/ en 1933, la plupart d'entre eux dans le cadre de la théorie conventio nnelle des orbitales moléculaires avec ou sans interaction de configuration. Le plus récent calcul de ce type est celui de Green et al (1974) /35/ . Wolniewicz (1965)/ 36/ a utilisé , comme cela

avait été fait avec succès pour la molécule d'hydrogène, un système de coordonnées elliptiques pour décrire le mouvement des électrons. Il a donné avec une plus grande précision et pour des distances internucléaires inférieures à 1.8 ua la courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental de HeH^+ . Kolos (1976) /37/et Kolos et Peek (1977)/38/ ont prolongé par la même méthode ce potentiel à plus grande distance internucléaire en utilisant une base de 83 fonctions d'ondes atomiques. Ils donnent le puits de potentiel de l'état fondamental de HeH^+ avec une précision de quelques cm^{-1} entre 0.5 et 9 ua.

Nous comparerons dans ce mémoire les calculs des énergies et largeurs des états quasi liés de l'ion moléculaire HeH^+ aux valeurs expérimentales correspondantes

2 - historique de l'interprétation de structures observées dans la distribution d'énergie cinétique des fragmants H^+ de dissociation de HeH^+

En étudiant la dissociation spontanée de l'ion HeH^+ avec un simple spectromètre de masse, Schopman, Barua et Los /39/ ont observé que l'énergie cinétique des fragments H^+ prenait cinq valeurs discrètes.

L'interprétation de ce résultat en terme de prédissociation par rotation ne s'est imposée que quelques années plus tard. En effet, cette hypothèse fut rejetée initialement par Schopman et Los /40/ car ils mesuraient une distribution angulaire anisotrope des fragments. Ils avancèrent deux hypothèses dont celle d'une photodissociation par absorption de la lumière émise par la source, hypothèse rejetée à la suite d'une expérience où la trajectoire des ions était écartée de celle de la lumière. Ils retinrent celle d'une dissociation des ions HeH^+ due à leur intéraction avec les autres ions du faisceau (H^+, H_2^+, He^+) c'est-à-dire d'un phénomène de collision à énergie variable tel qu'on l'observe dans les expériences de faisceaux parallèles (merging beams)

Il a été montré ultérieurement /41/ que le caractère discret de la distribution d'énergie cinétique des ions fragments H^+ ne pouvait être attribué à des dissociations par collisions sur un gaz résiduel ou sur des fentes ou à

une photodissociation. Dans ces expériences, l'analyse primaire en masse des ions parents excluait l'hypothèse d'une collision à énergie variable avancée en /39/. L'explication proposée était celle d'une prédissociation par effet tunnel à travers une barrière de potentiel. Les valeurs expérimentales semblant varier comme J (J + 1) + k, les auteurs ont émis l'hypothèse que la courbe de potentiel de l'état fondamental (J = 0) possédait une barrière de hauteur k. Une autre explication semblait disponible : celle de la désactivation lumineuse des états $A^1\Sigma^+$ et $a\Sigma^{3+}$ vers le continuum de dissociation $^1\Sigma^+$. Ce mécanisme peut amener l'observation de bandes optiques ou de résonances relativement larges et, dans ce dernier cas, les fragments sont émis avec des énergies cinétiques quasi discrètes. Sizun et Durup /42/ ont donc calculé les variations des facteurs de Franck-Condon pour les différents niveaux rovibroniques précédemment cités en utilisant les courbes de potentiel calculées par Michels /43/ et Wolniewicz/36/. Ni les positions, ni les largeurs des résonances trouvées ne correspondaient aux valeurs expérimentales. Les auteurs ont conclu que les résultats expérimentaux ne pouvaient s'expliquer par des transitions radiatives à partir du premier état excité singulet ou triplet de HeH^+. En fait, les courbes de potentiel qu'ils utilisaient diffèrent de plusieurs dizaines de cm^{-1} des courbes plus exactes calculées par Green, Michels et Browne /35/ et Kolos et Peek /38/. Sizun et Durup signalaient que d'autres états électroniques excités pouvaient radier vers le fondamental en donnant des résonances.

Une expérience décisive /44/ permettant de tester l'existence d'une barrière de potentiel dans l'état fondamental a alors été proposée : la substitution isotopique. L'idée était que les courbes de potentiel de $^3HeH^+$, $^4HeD^+$ et $^3HeD^+$ diffèrent peu de celles de HeH^+ alors que leurs énergies de rotation et de vibration dépendent de leurs masses réduites. Les résultats expérimentaux permirent de réfuter l'existence d'une barrière de potentiel dans l'état fondamental (J = 0) et d'apprécier la durée de vie des états métastables observés.

Simultanément Peek /23/ expliquait l'existence de ces énergies cinétiques discrètes. A partir des courbes de potentiel de Helbig /45/ et de celles de Wolniewicz/36/, Peek calculait les positions et durées de vie des états quasi liés du fondamental $^1\Sigma^+$ de HeH^+ et de ses isotopes. Il en trouvait 21

dans le cas du potentiel de Helbig et 19 dans le cas de celui de Wolniewicz. Ces niveaux correspondaient tous à des valeurs du nombre quantique de rotation J élevées et à des durées de vie variant de 10^{-13} s à 10^{+18} s. Après élimination des niveaux de durée de vie non compatibles avec l'expérience, l'accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées à partir du potentiel de Wolniewiczsemble satisfaisant (tableau 2, colonnes 2 et 5).

Cet accord réalisé pour tous les isotopes permit d'attribuer sans ambiguïté les spectres expérimentaux à un mécanisme de prédissociation par rotation.

Un léger désaccord demeurait sur les positions énergétiques des niveaux prédissociés mesurées et calculées. Il fallait donc d'une part répéter ces expériences sur un appareil plus adapté, d'autre part faire des calculs des positions théoriques plus précis. Les expériences ont été reprises indépendamment sur deux appareils construits à Amsterdam et à Orsay, spécialement pour cette mesure.

II - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES POSITIONS ENERGETIQUES ET DES LARGEURS DES ETATS QUASI LIES

1 - déroulement d'une expérience

Décrivons brièvement le déroulement de l'expérience. Nous introduisons dans la source un mélange d'hélium et d'hydrogène pour former l'ion HeH^+. Les ions sont extraits et focalisés à l'entrée du filtre de Wien. Le réglage des champs magnétique et électrique du filtre de Wien sélectionne les ions de masse donnée avec un pouvoir de résolution moyen de 40. Il faut contrôler sur une distance de 2,5 m la trajectoire du pinceau d'ions qui peut n'avoir que 50 µ de diamètre. Ce contrôle est effectué par huit mesures successives d'intensité de courant . Le courant d'ions primaires est mesuré à la sortie du filtre de Wien (1), sur chacun des deux premiers diaphragmes du système de discrimination angulaire (2 et 3) puis sur deux cages de Faraday escamotables (4 et 5) situées respectivement à l'intérieur et à l'extérieur de la chambre de localisation. L'intensité du courant est optimisée sur la cage de Faraday la plus éloignée (5) de telle façon que les courants mesurés en 1, 2, 3 soient minimums.

v	J	W/ 44/ (eV)	W/51./ Orsay (eV)	W/51/ Amsterdam (eV)	W/23/ Peek (eV)	W/38/ Kolos et Peek (eV)	τ /23/ Peek (10^{-6}s)	τ 88 / Kolos et Peek (10^{-6}s)
0.	25	0.135	0.149 ± 0.004	0.148 ± 0.004	0.148	0.146	13.5	16.1
1	23	0.092	0.103 ± 0.003	0.103 ± 0.003	0.103	0.101	9.67	14.2
2	21	0.063	0.068 ± 0.003	0.069 ± 0.002	0.070	0.068	7.33	13.4
3	19	0.041	0.047 ± 0.002	0.048 ± 0.002	0.048	0.046	2.75	5.76
4	17	0.029		0.034 ± 0.002	0.034	0.033	0.26	0.537

tableau 2 : Comparaison des valeurs expérimentales et calculées des positions énergétiques W des niveaux quasi liés de HeH^+. Les nouveaux résultats expérimentaux (colonnes 3 et 4) sont en excellent accord avec les travaux théoriques (colonnes 5 et 6) . Signalons l'important désaccord sur les durées de vie calculées (colonnes 7 et 8)

Un tel réglage qui fait passer la majeure partie du faisceau d'ions à travers les trois premiers diaphragmes (1,2,3) rend le faisceau aussi parallèle que possible. Les courants sont ensuite mesurés sur la fente d'entrée,la fente de sortie et la plaque extérieure de l'analyseur électrostatique. Huit paires de plaques déflectrices corrigent les déviations du faisceau par le champ magnétique résiduel.

Sur la figure 16 est représenté le spectre de masse des différents ions formés dans la source ; la tension d'accélération est de 2000 V. Nous avons mesuré un pouvoir de résolution en masse du filtre de Wien :

$$\frac{m}{\delta m} = 40$$

Cette valeur est en bon accord avec la valeur théorique (50).Les masses 1, 2 et 4 correspondent aux ions primaires H^+, H_2^+ et He^+ formés directement par impact électronique dans la source d'ions. Les masses 3 et 5 correspondent aux ions H_3^+ et HeH^+ formés par les réactions chimiques secondaires :

$$H_2^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + H$$

de section efficace 10^{-15} cm^2 / 46 / et

$$H_2^+ \ (v \gtrsim 3) + He \longrightarrow He\,H^+ + H$$

de section efficace environ 10^{-16} cm^2 / 47/ . Une série d'expériences a montré qu'un maximum d'ions HeH^+ était obtenu à partir d'un mélange à faible concentration d'hydrogène (90% He, 10% H_2). La réaction de disparition de HeH^+ :

$$HeH^+ + H_2 \longrightarrow He + H_3^+$$

de constante de vitesse 1.3 10^{-9} cm^3 s^{-1} / 48 / explique ces concentrations. Dans des travaux plus récents, Bernath et Amano /31/ qui utilisent une décharge d'hydrogène et d'hélium dans une cellule refroidie à l'azote liquide optimisent le courant d'ions HeH^+ avec une concentration d'hydrogène beaucoup plus faible (0.1 %). Cette différence provient d'une pression beaucoup plus forte et d'une zone d'interaction plus longue. Pour des électrons ionisants de 100 eV d'énergie, la section efficace d'ionisation de l'hélium est de 4 10^{-17} cm^2, celle de l'hydrogène moléculaire est de 8 10^{-17} cm^2 / 49 /. La section efficace d'ionisation en H^+ est 40 fois plus faible que celle en H_2^+. L'ordre de grandeur des intensités mesurées des ions H^+ et H_2^+ et He^+ est compatible avec ces sections efficaces d'ionisation et les concentrations relatives d'hydrogène et d'hélium.

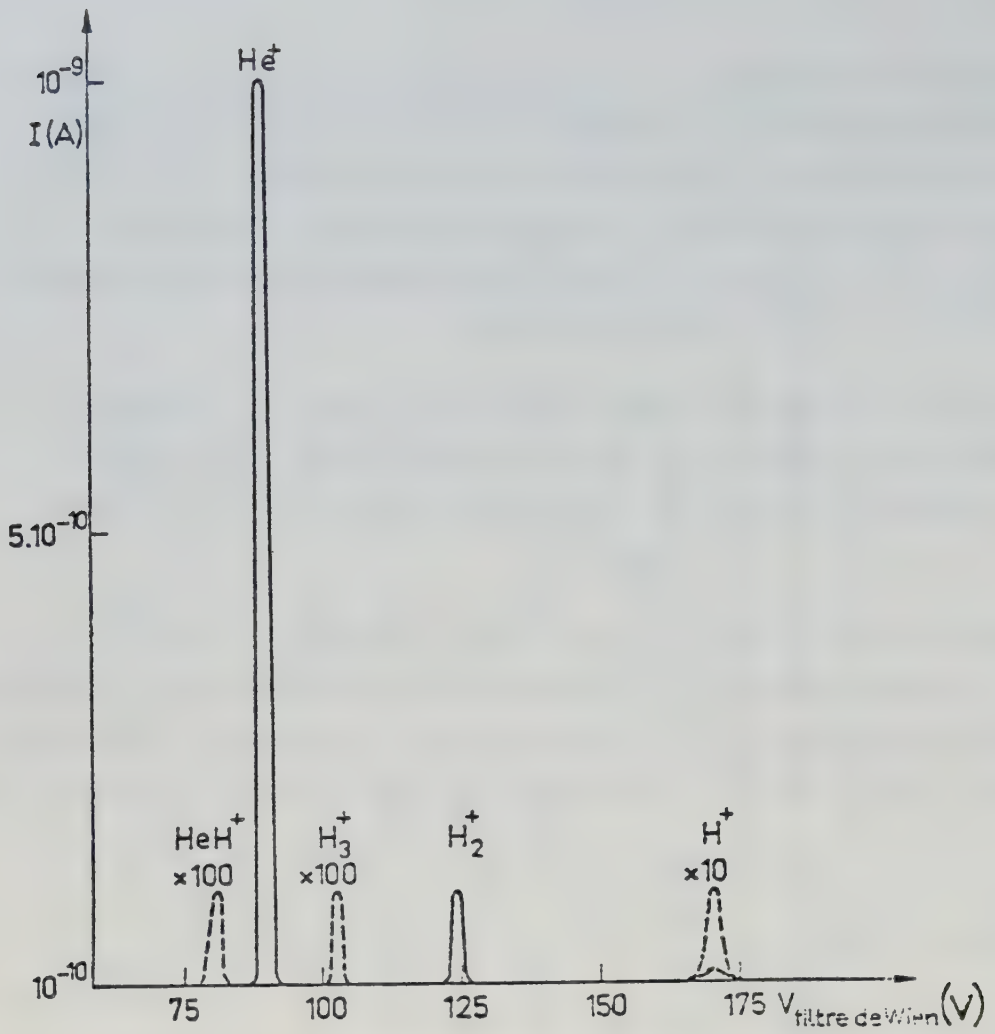


Figure 16 : sélection des ions de 2000 eV par le filtre de Wien

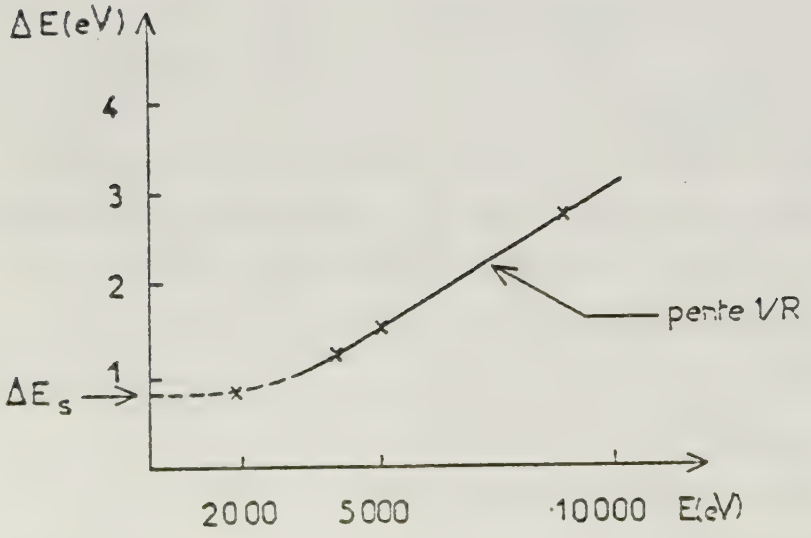


Figure 17 : détermination de la dispersion énergétique de la source et du pouvoir de résolution de l'analyseur.

La dispersion en énergie des ions extraits de la source dépend essentiellement de la température de la source et des gradients de potentiel dans le plasma. Le potentiel du plasma est en effet perturbé par les champs de pénétration de l'extractrice et du filament qui atteignent respectivement 5000 V/cm et 200 V/cm ; le diamètre du trou d'anode est de 0,8 mm. Nous assimilerons cette dispersion énergétique à une gaussienne de largeur à mi-hauteur ΔE_s . La dispersion energétique du faisceau d'ions provient aussi du secteur électrostatique de pouvoir de résolution R. On assimile la réponse du secteur électrostatique à une gaussienne centrée sur l'énergie cinétique E des ions et de largeur E/R. La distribution d'énergie expérimentale des ions parents est le produit de convolution des deux distributions précédentes. C'est donc une gaussienne centrée sur E de largeur

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_s)^2 + (E/R)^2}$$

Le champ d'extraction des ions est maintenu constant ; ΔE_s est fixe et indépendant de l'énergie cinétique des ions. Le graphe de $\Delta E(E)$ est une hyperbole de direction asymptotique 1/R et d'ordonnée à l'origine ΔE_s.

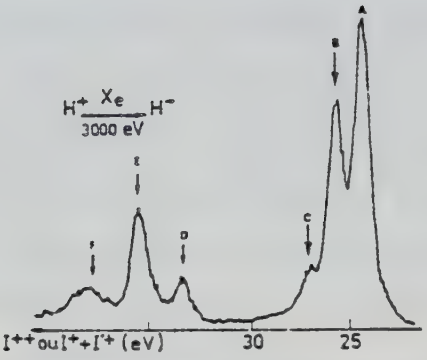
En traçant expérimentalement la courbe ΔE (E) pour des ions HeH^+(figure 17) nous avons mesuré un pouvoir de résolution de l'analyseur de 3000 et une dispersion énergétique de la source de 0.8 eV. Ce pouvoir de résolution expérimental est en bon accord avec sa valeur théorique (relation 12 du chapitre 1) :

$$R_{th} = \frac{200}{a_1 + a_2} \simeq 3300$$

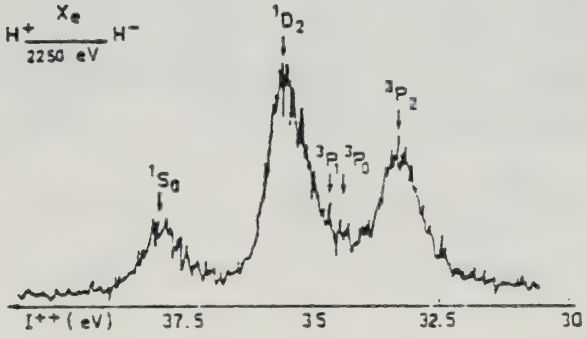
puisque les largeurs a_1 et a_2 des fentes d'entrée et de sortie du secteur sont de 0.03 mm.

Nous avons vérifié la constance du rapport de la différence de potentiel aux bornes de l'analyseur à l'énergie des ions analysés. Ce rapport est de 5.042 ± 1.10^{-3} quand l'énergie cinétique des ions est comprise entre 1000 et 10 000 eV.

Les ions qui se fragmentent à l'intérieur de la chambre de localisation apparaissent à une énergie qui dépend du potentiel électrostatique U appliqué à cette dernière. Si ce potentiel est défini à ΔU près à cause par exemple du dépot d'une légère pellicule d'huile, les raies qui apparaissent dans la distribution d'énergie des fragments seront élargies de la quantité $\frac{m_B}{m_{AB}} \Delta U$. Un tel élargissement n'est pas observable dans les expériences de diffusion élastique et inélastique où l'énergie cinétique finale de la particule ne dépend pas de U. Afin de tester la propreté de l'ensemble de l'appareil, nous effectuons, préalablement à toute expérience d'étude de dissociation ou de prédissociation, une expérience test de double transfert de charge sur le



— Spectres d'énergies de translation des ions H^- produits par collision H^+/Xe à 3 000 eV. L'échelle des abscisses est graduée directement en énergies d'ionisation double I^{++} ou en somme d'énergies d'ionisation simple $I^+ + I'^+$.



— Spectre d'énergies de translation des ions H^- produits par double transfert de charge de H^+ sur Xe à 2 250 eV. L'échelle des abscisses est graduée directement en énergies d'ionisation double I^{++}.

Figure 18 : Distribution d'énergie cinétique d'ions H^- formés par collision de protons sur une cible de xénon (cf référence 50).

xénon / 50/. Les ions H^+ après extraction de la source d'ions entrent en collision avec la cible de xénon et on mesure le signal d'ions H^- en inversant les polarités de l'analyseur. La capture de l'électron peut s'effectuer en deux ou une collision. Dans le premier cas, le proton capte un électron au xénon pour former un atome d'hydrogène ; le xénon est ionisé dans les états $^2P_{1/2}$, $^2P_{3/2}$; puis l'atome d'hydrogène capte un nouvel électron pour former l'ion H^- . Dans le second cas le proton capte deux électrons au cours d'une collision ; laissant le xénon dans les états $^3P_{2,1,0}$, $^1D_2$ et $^1S_0$. La figure 18 montre la distribution d'énergie des ions H^- ainsi formés.

2 - mesure des énergies cinétiques

Le spectre présenté sur la figure 19 - a est le premier obtenu à Orsay. L'énergie des électrons ionisant le mélange d'hydrogène et d'hélium est de 100 V. L'énergie cinétique des ions est limitée à 5 000 eV. La discrimination angulaire des faisceaux incidents et diffusés atteint $2\ 10^{-4}$ rd après collimation par des diaphragmes de 40 et 50 μ . La chambre de localisation est à la masse. Ce spectre présente une composante collisionnelle dans sa partie centrale et quatre structures unimoléculaires /51/.

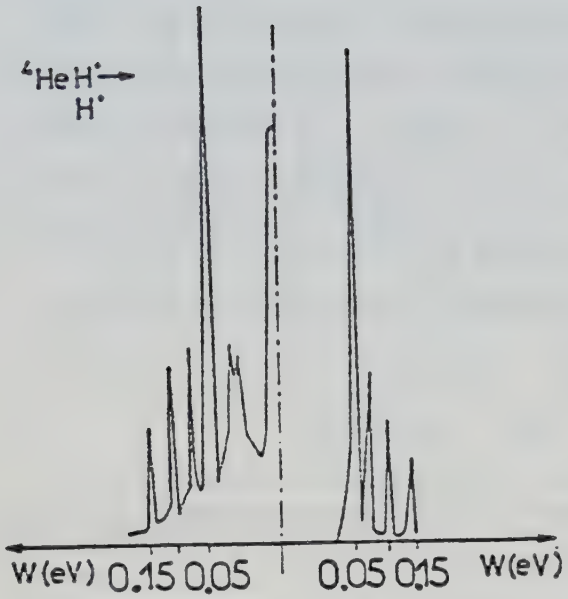
La mesure de l'énergie cinétique des ions fragments dans le référentiel du centre de masse et donc des positions énergétiques W s'obtient par la mesure des énergies cinétiques dans le système du laboratoire des ions fragments émis vers l'avant et vers l'arrière. Les spectres expérimentaux sont obtenus par accumulation du signal d'ions fragments dans un multiéchelle dont la dent de scie pilote la différence de potentiel appliquée aux bornes du secteur électrostatique. La calibration énergétique du spectre est obtenue par trois méthodes indépendantes.

Première méthode : Les fragments H^+ d'ions HeH^+ de 5 keV ont sensiblement 1000 eV d'énergie cinétique. Nous sélectionnons avec le filtre de Wien les ions primaires H^+ extraits de la source et d'énergie 1000 eV, 1010 eV, 1020 eV, ... On obtient une calibration directe et la vérification de la linéarité du système d'analyse en énergie des ions.

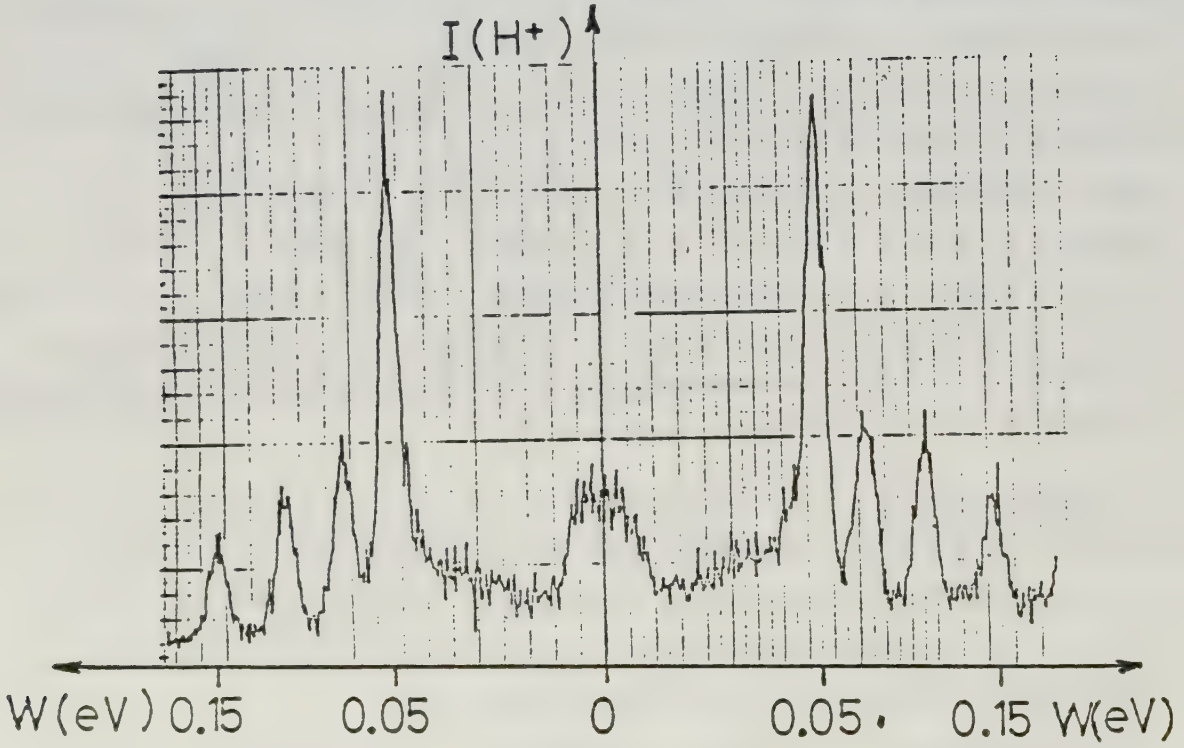
Deuxième méthode : On mesure la différence de potentiel aux bornes de l'analyseur avec un voltmètre digital préalablement calibré. La valeur de la constante de l'analyseur fournit l'énergie cinétique des ions fragments.

Troisième méthode : On fait varier l'énergie cinétique des ions parents et on repère le déplacement du pic de dissociation par collision sur un gaz

-a-



Premier spectre expérimental obtenu sur la prédissociation par la rotation d'ions HeH^+ de 5 keV. La partie gauche de cette figure représente les distributions d'énergie (W) expérimentales. La contribution des dissociations par collision sur le gaz résiduel apparaît principalement au centre. La partie droite représente la distribution après sous traction de la composante collisionnelle.



- b -

A titre de comparaison, cette figure représente la distribution d'énergie cinétique des fragments H^+ quand on adapte un pompage différentiel dans la chambre de localisation. L'énergie de translation est ici de 10 keV ; la chambre est portée à un potentiel de - 90 V.

Figure 19

introduit dans la chambre de localisation.

Les valeurs des positions énergétiques des états métastables obtenues sont reportées sur le tableau 2, colonne 3.

Par la suite, l'adjonction d'un pompage différentiel dans la chambre de localisation nous a permis d'obtenir des spectres ne comportant plus de composante collisionnelle. Les fig. 19 b et 20 montrent des distributions d'énergie cinétique de fragments H^+ d'ions parents HeH^+ préalablement accélérés par une différence de potentiel de 10 et 5 keV. La chambre de localisation est portée au potentiel U de - 90.0 V et 60.6 V ce qui permet la détermination du lieu de décomposition des ions parents. La calibration énergétique est donnée par la mesure de la distance : $\frac{m_B}{m_{AB}} qU$ des centres des distributions d'énergie cinétique des fragments formés à la masse et au potentiel U. Bien que ce spectre soit mieux résolu que les précédents nous n'avons pû déterminer de façon plus précise les énergies de fragmentation. En effet la mesure de ces énergies est directement liée à la connaissance de l'énergie cinétique des ions parents. Cette énergie cinétique vaut qV_o où V_o est le potentiel de la source d'ions par rapport à la terre. Dans une première approximation ce potentiel est celui auquel on porte l'anode de la source à l'aide d'une alimentation haute tension. Mais la présence de charges d'espace dues aux fortes densités électroniques peut perturber l'énergie des ions formés, et le plasma qui s'établit n'est pas exactement au potentiel V_o. Pour un même potentiel d'accélération V_o de 5 keV nous avons constaté que les ions parents apparaissent à des énergies cinétiques variant de plus ou moins 2,5 eV suivant le champ d'extraction et le régime de fonctionnement de la source. Nous avions pour cela comparé les variations du potentiel appliqué aux bornes du secteur électrostatique. Ainsi, l'indétermination sur la valeur de l'énergie cinétique des ions parents est l'une des causes principales de l'incertitude sur les positions énergétiques W.

Les taux de comptage des ions fragments sont très faibles et le spectre de la figure 20 a nécessité une accumulation de données pendant dix heures au cours desquelles nous devions assurer la stabilité thermique et électronique de l'appareillage. La mise en service récente d'un microprocesseur qui commande l'avance canal de l'analyseur multicanaux permet le découpage du spectre en zones balayées à vitesse réglable. On raccourcit la durée d'obtention des structures en balayant rapidement la partie centrale du spectre.

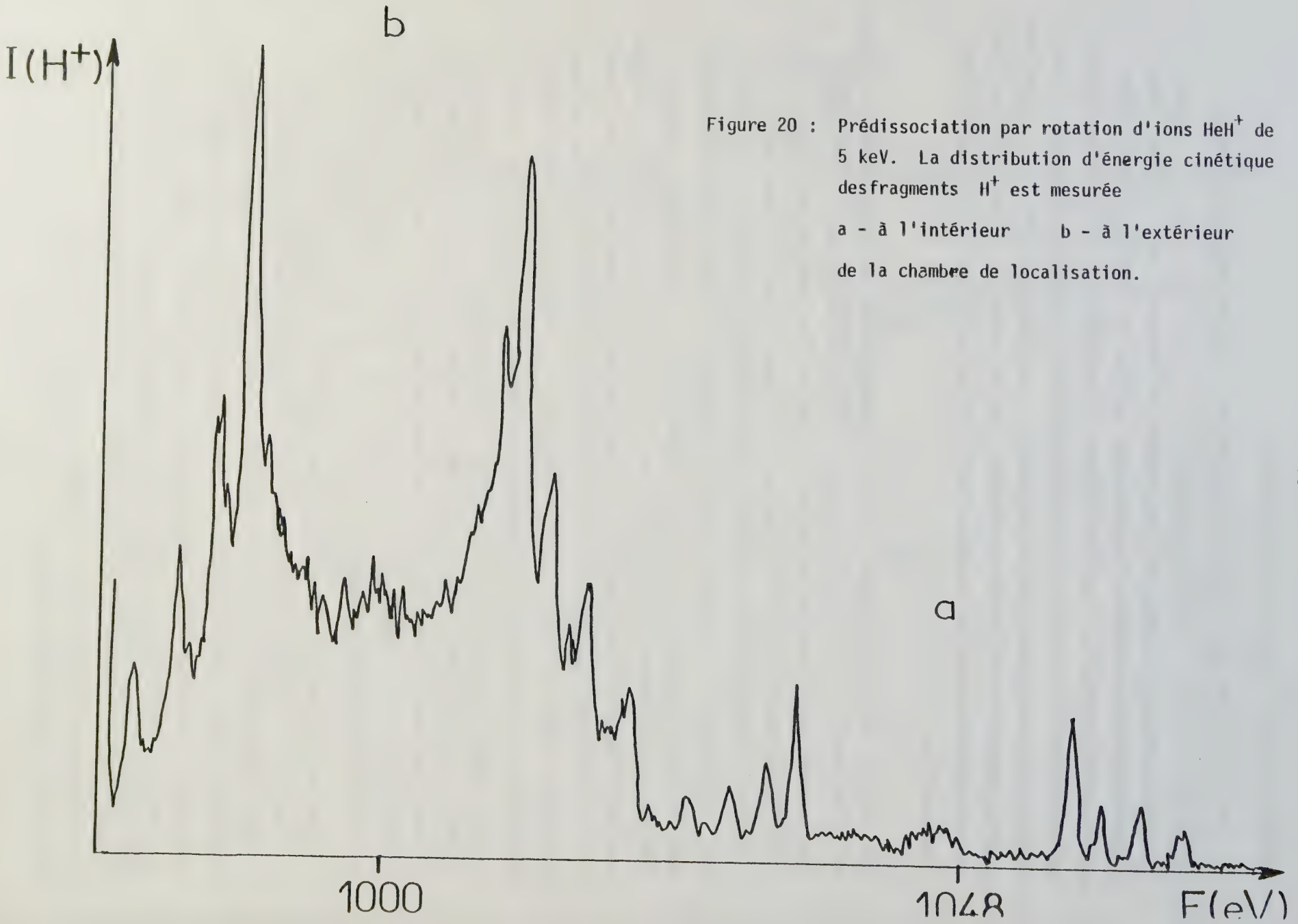


Figure 20 : Prédissociation par rotation d'ions HeH^+ de 5 keV. La distribution d'énergie cinétique desfragments H^+ est mesurée

a - à l'intérieur b - à l'extérieur

de la chambre de localisation.

Les mesures sur la position énergétique des niveaux prédissociés ont atteint une précision de 5 meV au prix de raffinements extrêmes de la technique expérimentale : un pouvoir de résolution en énergie de 3000, un alignement du système de discrimination angulaire meilleur que 3.10^{-5} radian, une définition angulaire des faisceaux incident et diffusé de 10^{-4} radian . Nous pensons avoir atteint les limites de précision sur les mesures des positions énergétiques d'états prédissociés.

Ces résultats obtenus avec une précision de 5 meV vont permettre de tester la validité des courbes de potentiel HeH^+ avec une précision équivalente. Rappelons que des expériences de collision d'ions H^+ de basse énergie (1 à 15 eV) sur une cible d'hélium / 27/avaient permis, par la méthode d'inversion de potentiel, de construire des courbes de potentiel expérimentales et de tester les courbes calculées avec une précision de 0,3 eV. Sous cet aspect l'amélioration apportée par notre technique est considérable puisque les prédissociations que nous observons sont comparables à des collisions partielles où les particules H^+ et He ont des énergies cinétiques relatives W définies par les largeurs des niveaux prédissociés.

Simultanément à nos expériences, un groupe du F.O.M. Institut d'Amsterdam a mesuré par la même technique les positions énergétiques des mêmes états quasi liés. L'excellent accord des valeurs mesurées à Orsay et Amsterdam apparaît tableau 2 (colonnes 3 et 4). L'écart avec les valeurs calculées par Peek /23/ est réduite à 0.005 eV. L'assignation à chaque raie observée d'un niveau métastable de nombre quantique de rotation et de vibration donnée est confirmée.

3 - Etude expérimentale sur les durées de vie des états métastables.

Sur le tableau précédent (tableau 2) sont reportées les durées de vie calculées par Peek /23/ et Kolos et Peek /38/. Si, comme nous venons de le souligner, l'accord sur les différentes valeurs des énergies W est bon, des écarts relatifs de 20 à 75% apparaissent entre les différentes durées de vie calculées. Nous avons donc entrepris de mesurer les durées de vie des états métastables de HeH^+ qui semblent être plus sensibles à la courbe de potentiel et à la méthode de calcul utilisée et d'effectuer nous-même le calcul des positions et largeurs des états quasi liés.

3 - 1 Mesure des distributions d'énergie des ions fragments pour différents temps de vol t_0 (α) de la source à la chambre de localisation .

La distance entre la sortie de la source et le centre de la chambre de localisation est de 105 cm. Les ions sont ralentis dans le système de focalisation. On calcule une distance effective de vol de 127 cm quand le potentiel

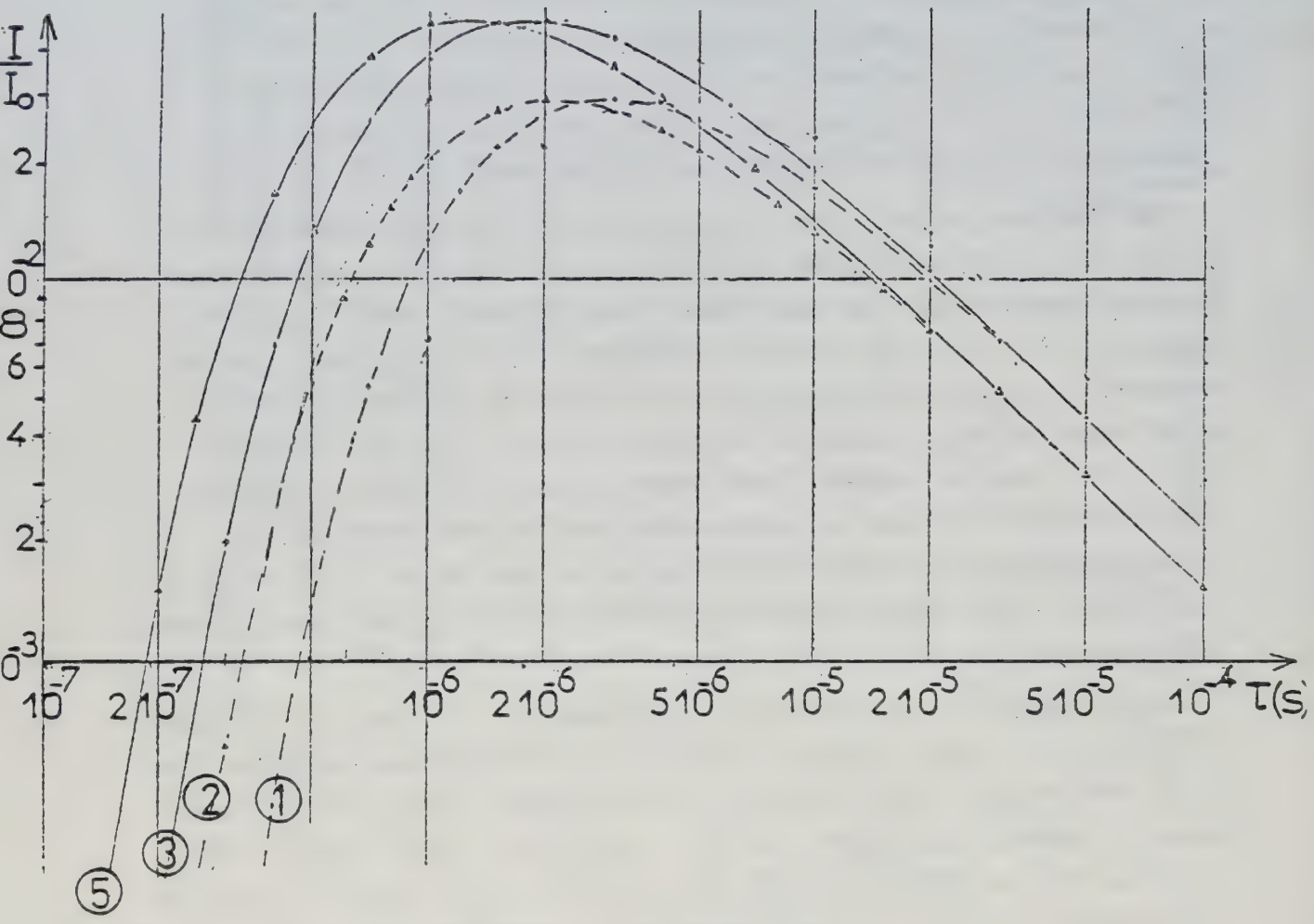


Figure 21 : Courbes de probabilité de détection des ions HeH^+ dans la chambre de localisation en fonction de leur durée de vie dans les conditions d'obtention des spectres expérimentaux 1, 2, 3 et 5 des figures 22 et 23. Ces conditions sont données dans le tableau 3.

appliqué à l'électrode centrale du système de focalisation est les quatre cinquième de la tension d'accélération. Le temps de vol t_o de la source à la chambre de localisation d'ions HeH^+ de 5 keV est de $3\ 10^{-6}$ s. C'est la durée de vie la plus probable des quatre états métastables de HeH^+ dont on observe la dissociation spontannée. La courbe 1 de la figure 21 est la probabilité de dissociation dans la chambre de localisation d'un ion métastable en fonction de sa durée de vie:

$$e^{-t_o/\tau}\left(1 - e^{-\Delta t/\tau}\right)$$

Le temps de traversée , Δt , de la chambre de localisation est de $2.3\ 10^{-7}$s. Les ions métastables de durée de vie comprise entre 10^{-6}s et $2\ 10^{-5}$ s ont le plus de chance d'être détectés.

La courbe 2 de la figure 21 a été tracée pour une énergie cinétique des ions parents double (10 keV) donc un temps de vol t_o réduit du facteur $\sqrt{2}$. La fenêtre des durées de vie se déplace vers de plus courtes durées de vie. Cependant la probabilité se dissociation varie peu de 5 à 10 keV pour des durées de vie supérieures à 10^{-6} s. Nous avons obtenu successivement les distributions d'énergie cinétique des fragments H^+ de prédissociation d'ions HeH^+ d'énergie cinétique 5 et 10 keV en maintenant constant le peuplement relatif initial des états métastables : la différence de potentiel entre la source et la plaque extractrice a été conservée, celle entre la source et la plaque accélératrice passait de 5 à 10 keV. Les spectres sont comparés sur la figure 22. Le spectre à 10 keV comporte une cinquième structure mal résolue associée à un état métastable d'excès d'énergie interne W plus faible que les précédents et dont la durée de vie doit être inférieure à $8\ 10^{-7}$ s d'après la fig. 21. En diminuant encore le temps de vol t_o des ions parents on devrait augmenter considérablement la hauteur relative de cette nouvelle structure.

Nous avons raccourci l'appareillage de 49 cm. Le temps de vol des ions est réduit à $1.7\ 10^{-6}$s, $1.4\ 10^{-6}$s et $1.2\ 10^{-6}$ s pour des tensions d'accélération de 5000 V , 7500 V et 10 000 V. Les spectres correspondants apparaissent figure 23. Les hauteurs des quatre structures de plus grande énergie W ont une évolution comparable avec le temps de vol. La hauteur de la nouvelle structure croît au contraire plus rapidement. De plus, d'une expérience à l'autre, le nombre d'ions fragments H^+ collectés provenant de chacun des états métastables (v = 0 J = 25, v=1 J = 23, v = 2 J=21 et v = 3 J = 19) varie peu tandis qu'il augmente rapidement pour le nouvel état. D'après les courbes de probabilité de détection tracées sur la figure 21 , les quatre états métastables (v=0 J=25, v=1 J=23, v=2 J=21 et v=3 J=19)

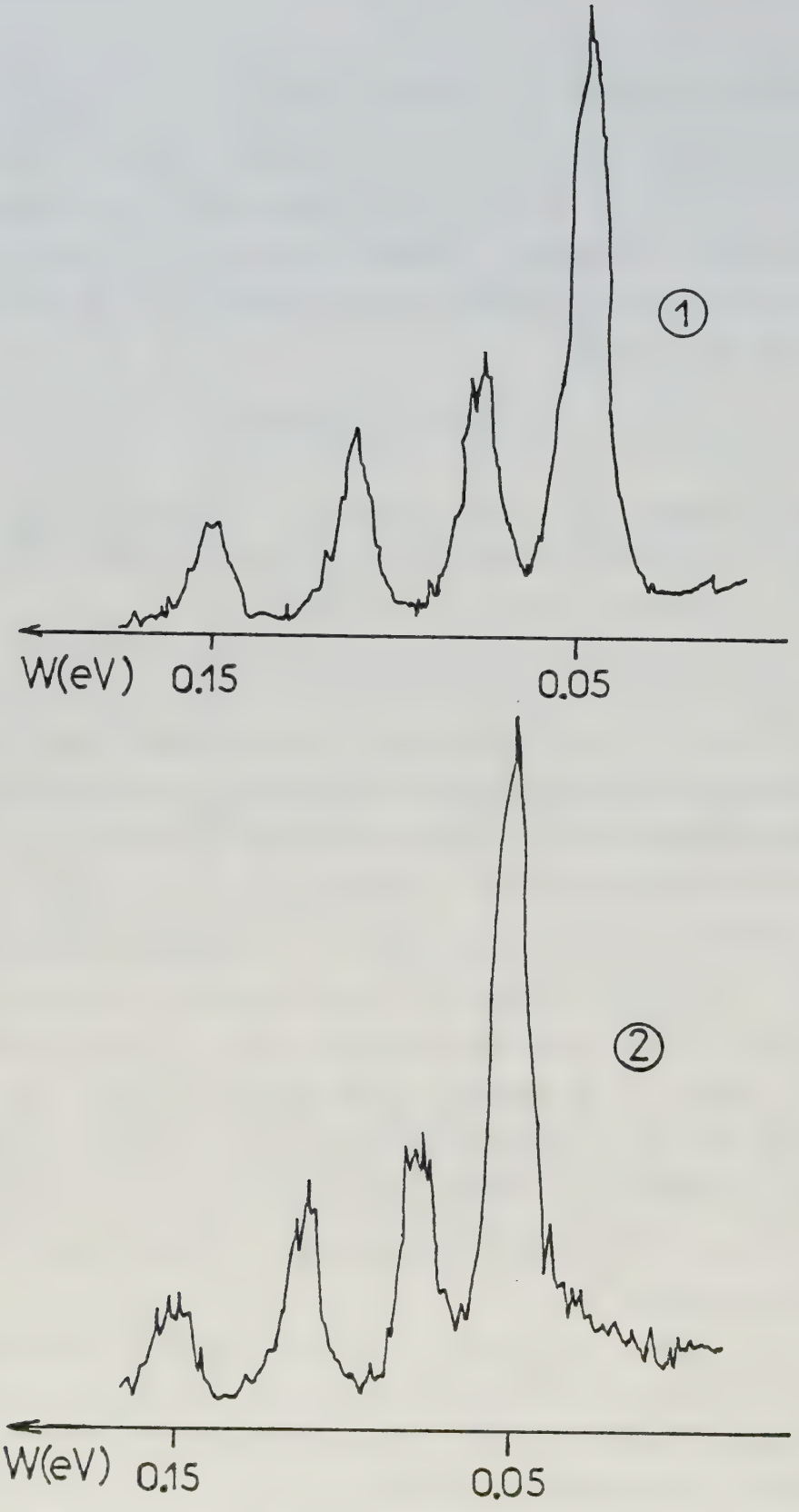


Figure 22 : Intensités relatives des raies de prédissociation des quatre états quasi liés (v=0 J = 25), (v=1 J=23), v = 2 , J = 21), (v = 3, J = 19) pour des temps de vol t_o de la source à la chambre de localisation de 2.9 10^{-6}s et 2.0 10^{-6}s. Ces temps de vol correspondent à des énergies cinétiques de 5 keV (spectre 1) et 10 keV (spectre 2), l'appareil étant en configuration de géométrie longue(distance effective L entre la source et la chambre de localisation de 1.22m).

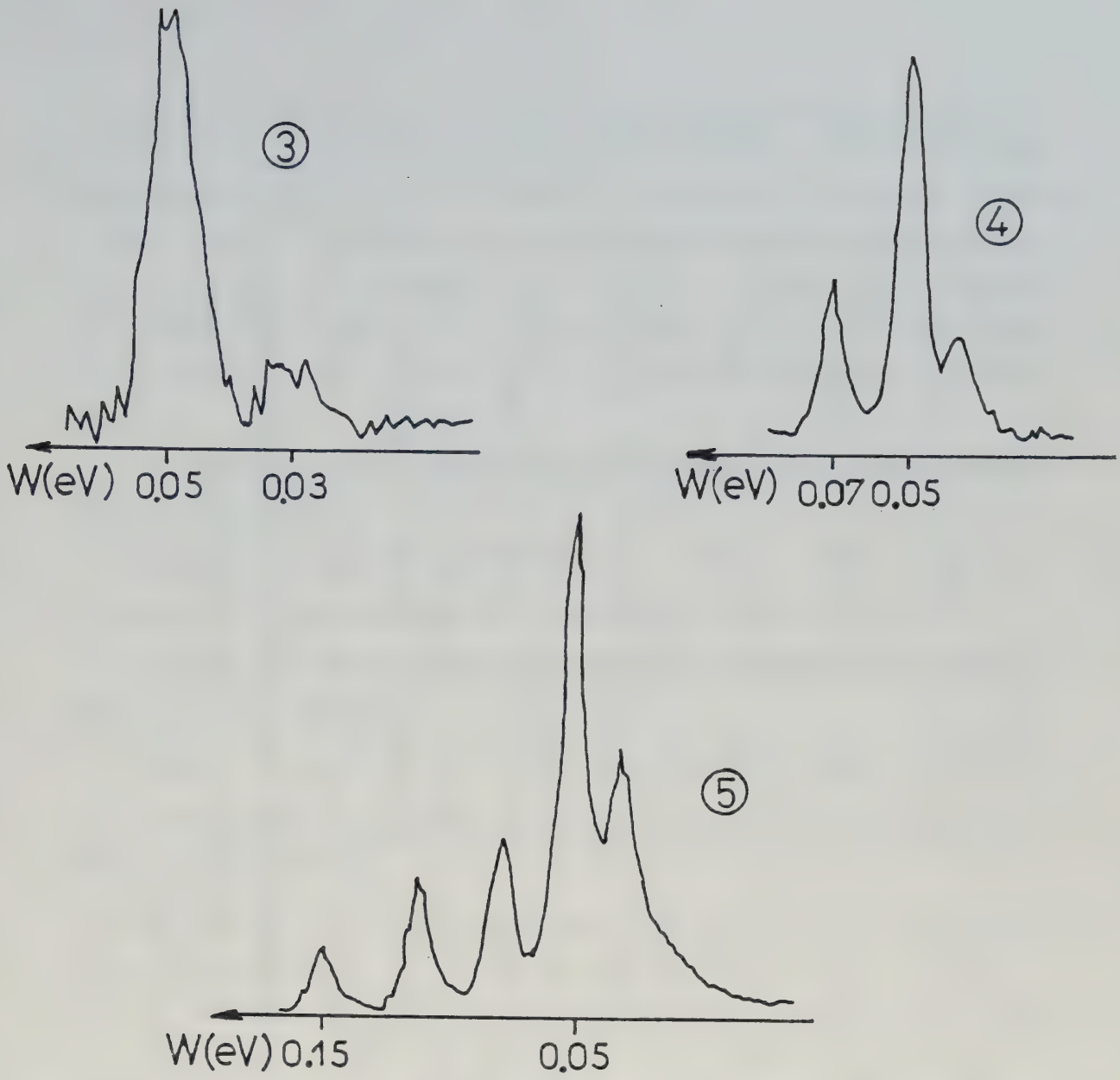


Figure 23 : Intensités relatives des raies de prédissociation des cinq états quasi liés (v=0 J=25),(v= 1 J=23), (v=2, J=21); (v=3 J=19) et (v=4 J=17) pour des temps de vol t_o de 1.78 10^{-6} s, 1.45 10^{-6} s et 1.25 10^{-6}s correspondant à des énergies cinétiques de 5 keV (spectre 3), 7.5 keV (spectre 4) et 10 keV (spectre 5), l'appareil étant en configuration de géométrie courte (L=0.73 m).

SPECTRE	1	2	3	4	5
L(m)	1.22 ± 20	1.22 ± 20	0.73 ± 20	0.73 ± 20	0.73 ± 20
E_o(eV)	5000	10 000	5000	7 500	10 000
U(V)	- 60	- 90	- 80	- 80	- 1000
t(s)	$2.79\ 10^{-6}$	$1.97\ 10^{-6}$	$1.67\ 10^{-6}$	$1.36\ 10^{-6}$	$1.18\ 10^{-6}$
Δt(s)	$2.27\ 10^{-7}$	$1.61\ 10^{-7}$	$2.27\ 10^{-7}$	$1.86\ 10^{-7}$	$1.54\ 10^{-7}$
t_o(s)	$2.90\ 10^{-6}$	$2.05\ 10^{-6}$	$1.78\ 10^{-6}$	$1.45\ 10^{-6}$	$1.25\ 10^{-6}$

Tableau 3 : conditions expérimentales pour l'obtention des distributions d'énergie cinétique des fragments H^+ de prédissociation de HeH^+; les spectres 1 à 5 sont représentés sur les figures 22 et 23.

ont leurs durées de vie dans l'intervalle $\left[4\ 10^{-7}s,\ 10^{-5}s\right]$. On vérifie ainsi que le nouvel état a une durée de vie plus courte . Sa position énergétique mesurée est 0.034 eV, valeur en accord avec la position calculée de l'état (v = 4 J = 17).

Les conditions expérimentales pour l'obtention des distributions d'énergie cinétique des fragments H^+ de prédissociation de HeH^+ sont rassemblées dans le tableau 3. On a indiqué pour chaque spectre numéroté de 1 à 5 les valeurs de :

L, longueur effective de vol de la sortie de la source à l'entrée de la chambre de localisation;

E_o, énergie cinétique des ions HeH^+ ;

U, potentiel électrostatique de la chambre de localisation ;

t temps de vol des ions HeH^+ de la sortie de la source à l'entrée de la chambre de localisation ;

Δt temps de traversée de la chambre de localisation par les ions HeH^+ ;

t_o temps de vol des ions HeH^+ de la sortie de la source au centre de la chambre de localisation .

Les valeurs de t, Δt et t_o en secondes sont obtenues à partir des valeurs de E_o en électron volts, U en volts et L en mètres par les relations :

$$t(s) = L(m) \sqrt{\frac{m_A}{E_o\ (eV)}} \times 7.224\ 10^{-5}$$

$$\Delta t(s) = 0{,}1 \sqrt{\frac{m_A}{E_o\ (eV) - qU\ (V)}} \times 7.224\ 10^{-5} \quad \text{avec}(q = 1)$$

$$t_o(s) = (L\ (m) + 0.05) \sqrt{\frac{m_{A^+}}{E_o(eV)}} \times 7.224\ 10^{-5} = t(s) + \frac{\Delta t\ (s)}{2}$$

Nous allons présenter une exploitation plus précise de ces spectres expérimentaux . Nous mesurerons les durées de vie et l'abondance dans la source des états métastables. Puis nous développerons une méthode de mesure précise des différences de largeur des états métastables.

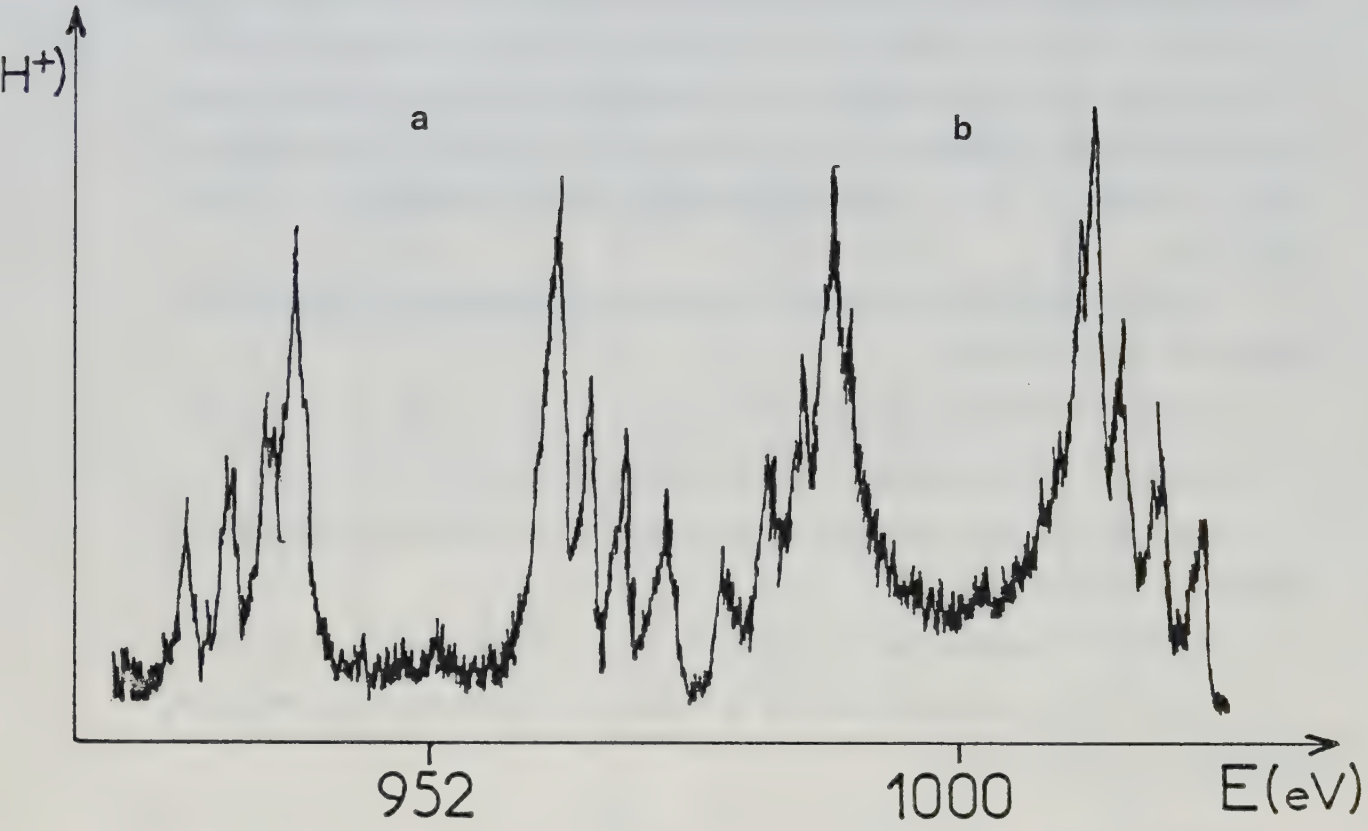


Figure 24 : Prédissociation par rotation d'ions HeH^+ de 5 keV. La distribution d'énergie cinétique des fragments est mesurée a) à l'intérieur, b) à l'extérieur de la chambre de localisation. L'utilisation d'un microprocesseur pour commander le balayage de la différence de potentiel appliquée à l'analyseur d'énergie a permis un temps d'accumulation pour la partie a trois fois plus long que pour la partie b.

3 - 2 Mesure de durées de vie et abondance dans la source des états métastables.

Nous venons d'évoquer une première méthode de mesure. On étudie la variation du nombre d'ions fragments apparaissant dans la chambre de localisation en fonction du temps de vol t_o des ions parents jusqu'à cette chambre . Une variation faible indique que la durée de vie de l'ion métastable est dans la fenêtre des durées de vie de l'appareil. Une croissance rapide avec la diminution du temps de vol t_o correspond à une durée de vie plus courte. On élimine l'incertitude liée à la variation du gain du chaneltron avec l'énergine cinétique des ions fragments en ne comparant que les résultats obtenus à tension d'accélération donnée en géométrie longue et courte.

La raie (v = 3 J = 19) est le plus intense. A 5 et 10 keV, les intensités d'ions fragments collectés sont respectivement de 6 et 10 coups /s pour une intensité totale d'ions HeH^+ de 10^{-11} A. Cette faible variation montre que la durée de vie de l'état métastable (v = 3 J = 19) est comprise entre $3\ 10^{-7}$ s et $2\ 10^{-5}$ s.

La seconde méthode d'estimation des durées de vie compare les distributions d'énergie des fragments dans et hors la chambre de localisation (fig. 20 et 24. Les ions parents extraits de la source et sélectionnés en masse par le filtre de Wien sont dirigés au mieux sur les deux premiers diaphragmes du système de discrimination angulaire par un ensemble de plaques déflectrices. Ces plaques,réglées pour optimiser le passage des ions parents par les deux premiers diaphragmes, défléchissent la trajectoire de leurs fragments. Le secteur électrostatique n'analyse donc que les fragments qui apparaissent dans le système de discrimination angulaire. La chambre de localisation, au centre du système de discrimination angulaire est portée à un potentiel électrostatique. La distribution d'énergie des fragments formés à la masse est celle des fragments apparaissant dans les 16 cm qui précèdent la chambre de localisation et dans les 17 cm qui la suivent.

L'origine des temps correspond à la sortie des ions métastables de la source . Soit :

t_1 , le temps de vol des ions métastables jusqu'à l'entrée du système de discrimination angulaire ;

t leur temps de vol jusqu'à l'entrée de la chambre de localisation ;

Δt leur temps de traversée de la chambre de localisation ;

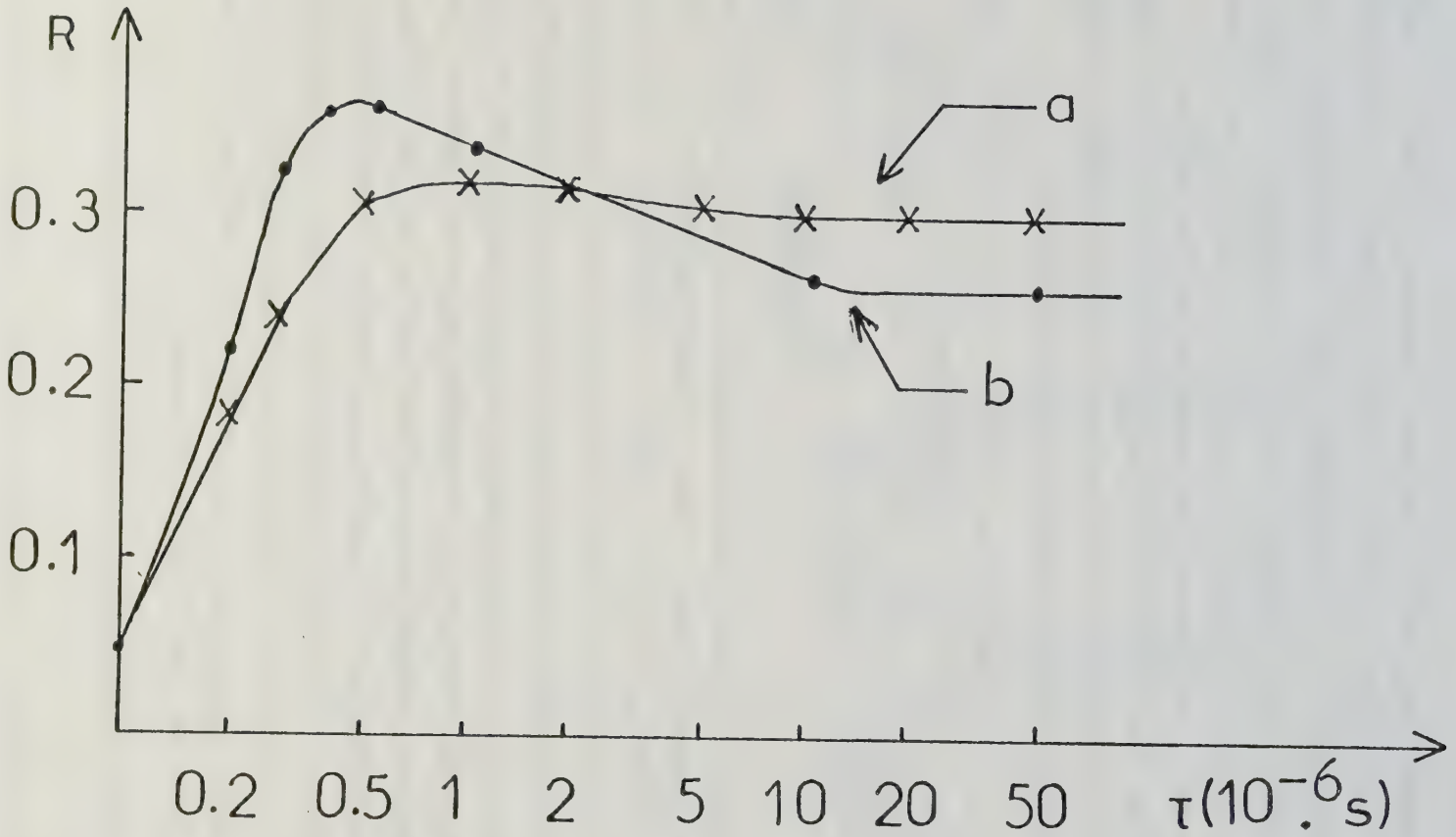


Figure 25 : Evolution du rapport d'intensité de la raie (v = 3 J = 19) de HeH^+ dans et hors de la chambre de localisation.

a) La variation de l'efficacité de détection des ions fragments est négligée

b) La simulation Monte-Carlo des raies tient compte de cette variation.

t_2 leur temps de vol jusqu'à la sortie du système de discrimination angulaire .

La probabilité de décomposition des ions métastables prédissociatifs de durée de vie τ est :

$$e^{-t/\tau} \left(1 - e^{-\Delta t/\tau}\right) \qquad (18)$$

dans la chambre de localisation ;

$$e^{-t_1/\tau} - e^{-t/\tau} + e^{-(t + \Delta t)/\tau} - e^{-t_2/\tau}$$

dans le reste du système de discrimination angulaire. Le rapport $R_a(\tau)$ des intensités des raies de prédissociation dans et hors la chambre de localisation est donc :

$$R_a(\tau) = \frac{1 - e^{-\Delta t/\tau}}{e^{(t - t_1)/\tau} - 1 + e^{-\Delta t/\tau} - e^{-(t_2 - t)/\tau}} \qquad (19)$$

Quand les durées de vie deviennent grandes par rapport au temps de traversée du système de discrimination angulaire, le rapport $R_a(\tau)$ tend vers le rapport de la longueur de la chambre de localisation à celle du reste du système de discrimination angulaire soit 0.3 pour notre appareillage. La courbe (a) de la figure 25 représente le graphe de $R_a(\tau)$ dans les conditions expérimentales d'obtention des distributions d'énergie de la figure 24 :

$$t = 1.7\ 10^{-6}\ s\ , \qquad t_1 = 2.0\ 10^{-6}\ s$$

$$t_2 = 2.7\ 10^{-6} s\ , \qquad \Delta t = 2.3\ 10^{-7}\ s.$$

Les durées de vie supérieures à $3\ 10^{-7}$s ne pourront être différenciées on pourra seulement leur donner une limite inférieure. Les durées de vie comprises entre 1 et $3\ 10^{-7}$ seront mesurées précisément.

Les conclusions précédentes ne sont qu'approchées puisque nous avons négligé la variation de l'efficacité de collection des ions fragments le long du système de discrimination angulaire. L'ouverture angulaire du faisceau fragment, excellente avant la chambre de localisation, varie rapidement de 10^{-3} rd à πrd après celle-ci. Nous montrons sur la figure 26a l'évolution de raies simulées avec le lieu de fragmentation.

Pour tenir compte simultanément de la durée de vie τ de l'état métastable et de la variation de l'efficacité de collection des ions fragments, nous réalisons une simulation complète des raies (voir chapitre 1 pargraphe IV) dans chacune des trois régions du système de discrimination angulaire :

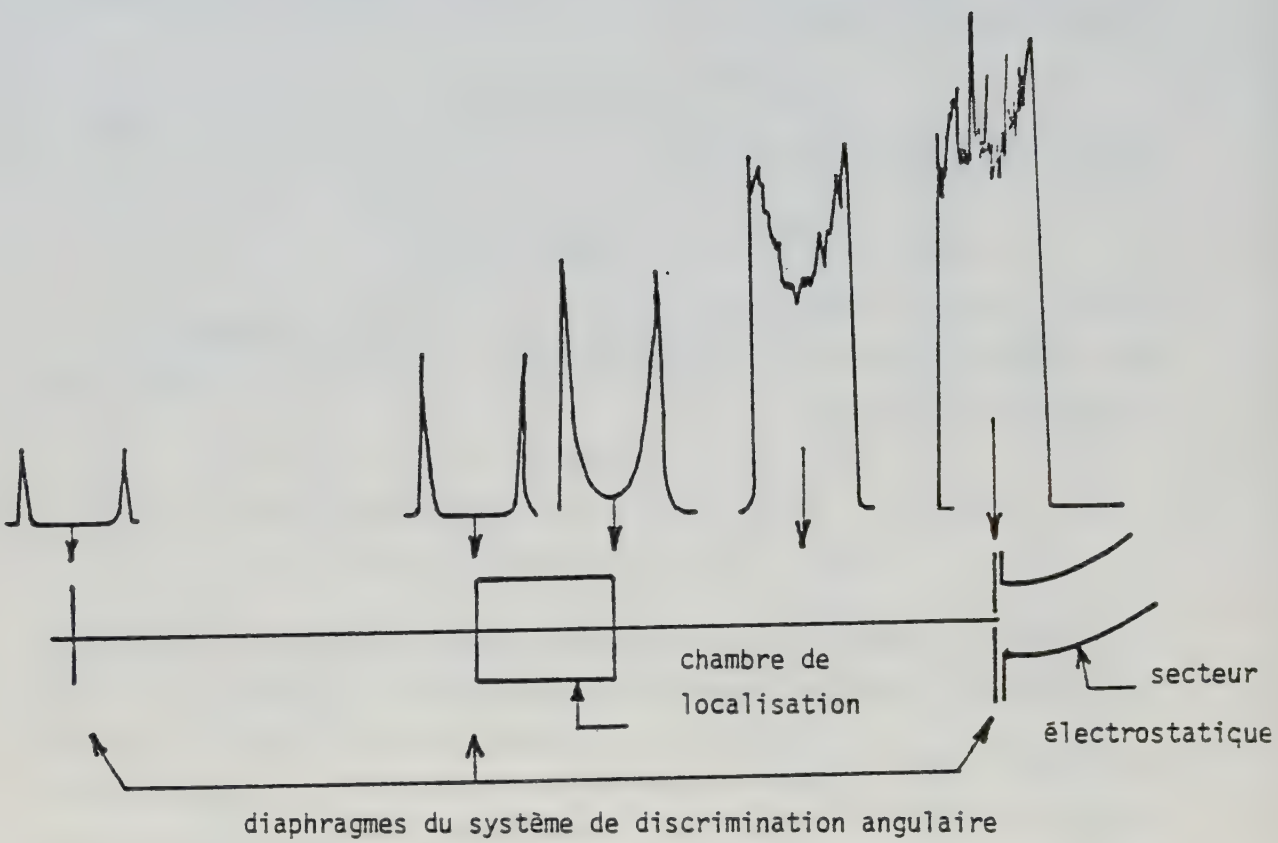


Figure 26a:

Evolution d'un couple de raies de prédissociation avec le lieu de la prédissociation, indiqué par une flèche descendante. La même échelle est utilisée pour les différents spectres.

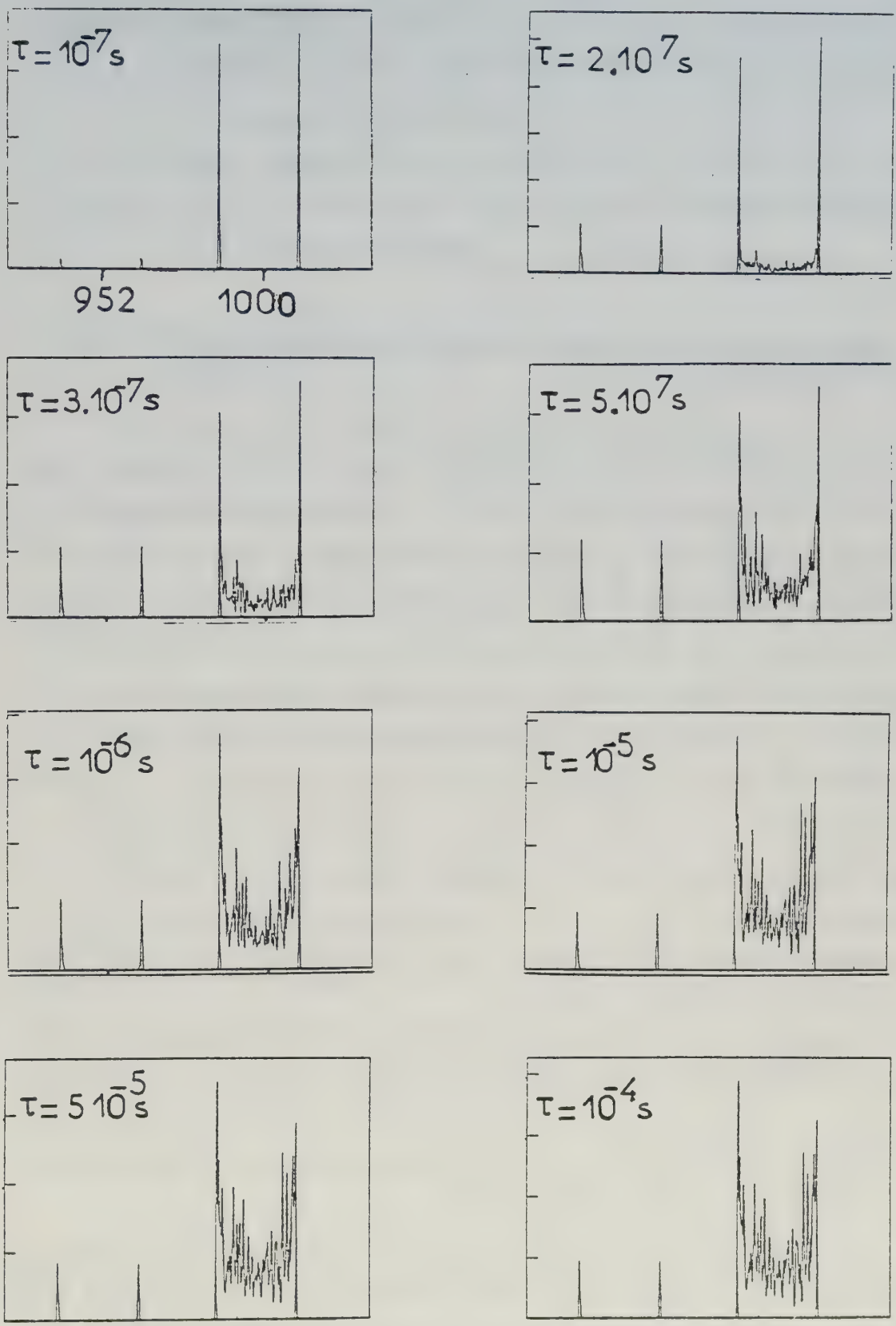


Figure 26 b: Evolution des intensités des raies de prédissociation dans et hors la chambre de localisation avec la durée de vie d'un état métastable de l'ion HB^+, la partie gauche(droite) de chaque simulation Monte-Carlo correspond aux fragmentations se produisant dans (avant et après) la chambre de localisation.

avant, dans et après la chambre de localisation. Nous additionnons les contributions des fragments formés à la masse en les pondérant respectivement par la probabilité de dissociation avant la chambre :

$$e^{-t_1/\tau} \left(1 - e^{-(t - t_1)/\tau}\right)$$

et après la chambre :

$$e^{-(t + \Delta t)/\tau} \left(1 - e^{-(t_2 - t - \Delta t)/\tau}\right)$$

La contribution des fragments formés dans la chambre portée au potentiel U est pondérée par :

$$e^{-t/\tau} \left(1 - e^{-\Delta t/\tau}\right).$$

Les raies de fragmentation dans et hors la chambre de localisation d'un état métastable de HeH^+ (W = 0.047 eV) apparaissent figure 26. Nous avons supposé la durée de vie de cet état successivement de 10^{-7}s, $2\ 10^{-7}$s, $3\ 10^{-7}$s, $5\ 10^{-7}$s, 10^{-6}s, 10^{-5}s, $5\ 10^{-5}$s et 10^{-4} s. Les conditions expérimentales introduites dans la simulation correspondent à l'obtention des distributions d'énergie cinétique de la figure 24. Nous avons tracé sur la figure 25 l'évolution du rapport R_b des hauteurs de raies dans et hors la chambre de localisation avec la durée de vie τ. Ce rapport est assez proche du rapport R_a (τ) qui néglige la variation de l'efficacité de collection des ions fragments. Sa valeur maximum de 0.35 est obtenue pour la durée de vie $5\ 10^{-7}$ s ; il décroit de 30% quand la durée de vie passe de $5\ 10^{-7}$ s à 10^{-5}s car la contribution plus efficace des fragments formés après la chambre de localisation croît. Le rapport R(τ) est constant sur ce même intervalle.

Le rapport mesuré des hauteurs de raies de fragmentation est 0.3 pour chacun des quatre états métastables (v=3 J=19, v=2 J=21, v=1 J = 23 et v = 0 J= 25). La courbe 26-b montre que la durée de vie de ces états est comprise entre $3\ 10^{-7}$ et 10^{-5} s en accord avec les valeurs déduites de la mesure des intensité des fragments.

On peut calculer l'abondance relative des ions HeH^+ métastables formés dans la source par rapport à l'ensemble des ions HeH^+. Le système de discrimination angulaire ne transmet que 0.1% des ions fragments dissociés dans le domaine d'énergie W considéré. L'intensité d'ions métastables (v=3 J=19) détectés est de 10 coups par seconde pour un temps de vol t_o de $2\ 10^{-6}$ s.

Le nombre d'ions métastables formés dans la source par seconde est donc compris entre 1.610^6 et $2.5\ 10^5$. Le courant total d'ions HeH^+ de 10^{-11}A correspond à $6\ 10^8$ ions/s. Les ions métastables formés dans le niveau (v = 3 J = 19) représentent donc de 0.2 à 0.04 % de l'intensité des ions HeH^+ formés. Puisque l'ion moléculaire HeH^+ possède 156 niveaux de vibration-rotation, le mécanisme de formation des états quasi liés a une section efficace relative importante.

3 - 3 Principe d'une mesure des différences de largeur des états métastables.

La précision des résultats précédents est limitée par la mesure des intensités absolues d'ions fragments et parents et l'importance des corrections instrumentales.

On minimise l'importance des corrections instrumentales en ne considérant que l'intensité relative des raies de fragmentation dans la chambre de localisation.

La fraction d'ions métastables de durée de vie τ_i qui se fragmentent dans la chambre de localisation est :

$$\frac{I}{I_o}(\tau_i) = e^{-t/\tau_i}\left(1 - e^{-\Delta t/\tau_i}\right)$$

La surface de la raie de prédissociation correspondante est proportionnelle à $I/I_o\ (\tau_i)$, au peuplement initial P_i de l'état métastable et à l'efficacité de collection qui dépend de la position énergétique W_i de l'état métastable et de la géométrie du système de discrimination angulaire. Nous avons vu que la dépendance instrumentale de la hauteur d'une raie était de la forme $W^{-a(W)}$ où a(W) est compris entre 1/2 et 1. La hauteur de la raie i d'un spectre α peut se mettre sous la forme :

$$h_i(\alpha) = k(\alpha)\, P_i\, e^{-t(\alpha)/\tau_i}\left(1 - e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_i}\right) W_i^{-a(W_i)}$$

Le facteur multiplicatif $k(\alpha)$ caractérise les conditions d'obtention du spectre α (intensité du faisceau parent, durée d'accumulation du spectre...) Il s'élimine quand on effectue le rapport $h_i(\alpha)/h_j(\alpha)$ des hauteurs des raies i et j du même spectre α :

$$\frac{hi(\alpha)}{hj(\alpha)} = \frac{P_i}{P_j}\ \frac{e^{-t(\alpha)/\tau_i}\left(1 - e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_i}\right)}{e^{-t(\alpha)/\tau_j}\left(1 - e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_j}\right)}\ \frac{W_i^{-a(\alpha, W_i)}}{W_j^{-a(\alpha, W_j)}} \qquad (20)$$

Ce rapport, qui minimise les corrections instrumentales quand les positions énergétiques W des états sont voisines, dispense de mesures absolues d'intensités de courant.

Le rapport $h_i(\alpha) / h_j(\alpha)$ dépend des durées de vie τ_i et τ_j et du rapport P_i/P_j des peuplements initiaux. Le rapport P_i/P_j s'élimine quand on divise les rapports h_i/h_j relatifs à deux spectres α et β

$$\frac{h_i(\alpha)/h_j(\alpha)}{h_i(\beta)/h_j(\beta)} =$$

$$\underbrace{e^{-t(\alpha)-t(\beta)\left(1/\tau_i - 1/\tau_j\right)} \frac{\left[1-e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_i}\right]\left[1-e^{-\Delta t(\beta)/\tau_j}\right]}{\left[1-e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_j}\right]\left[1-e^{-\Delta t(\beta)/\tau_i}\right]}}_{S^{ij}(\alpha,\beta)} \underbrace{\frac{W_i - a(\alpha,W_i)}{W_j - a(\alpha,W_j)} \frac{W_j - a(\beta,W_j)}{W_i - a(\beta,W_i)}}_{\text{facteur instrumental}}$$

Le rapport des hauteurs des raies se factorise en deux termes. Le premier, $S^{ij}(\alpha,\beta)$, dépend des durées de vie τ_i et τ_j et des temps de vol $t(\alpha)$, $t(\beta)$, $\Delta t(\alpha)$, $\Delta t(\beta)$:

$$S^{ij}(\alpha,\beta) = e^{-(t(\alpha)-t(\beta))(1/\tau_i - 1/\tau_j)} \frac{\left[1-e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_i}\right]\left[1-e^{-\Delta t(\beta)/\tau_j}\right]}{\left[1-e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_j}\right]\left[1-e^{-\Delta t(\beta)/\tau_i}\right]} \qquad (21)$$

Le second est le facteur instrumental :

$$\frac{W_i - a(\alpha,W_i)}{W_j - a(\alpha,W_j)} \frac{W_j - a(\beta,W_j)}{W_i - a(\beta,W_i)}$$

Quand les positions énergétiques W_i et W_j d'une part et les énergies cinétiques des ions métastables $E_o(\alpha)$ et $E_o(\beta)$ d'autre part, sont voisines, le facteur instrumental est voisin de 1. Le rapport des hauteurs des raies donne directement la quantité $S^{ij}(\alpha,\beta)$

$$S^{ij}(\alpha,\beta) = \frac{h_i(\alpha)/h_j(\alpha)}{h_i(\beta)/h_j(\beta)} \qquad (22)$$

Il peut être nécessaire de déterminer la dépendance instrumentale

de la hauteur des raies à partir de leur simulation Monte-Carlo ; $S^{ij}(\alpha,\beta)$ s'écrit alors :

$$S^{ij}(\alpha,\beta) = \frac{h_i(\alpha) / h_j(\alpha)}{h_i(\beta) / h_j(\beta)} \quad \frac{W_j^{-a(\alpha,W_j)} \; W_i^{-a(\beta,W_i)}}{W_i^{-a(\alpha,W_i)} \; W_j^{-a(\beta,W_j)}} \qquad (23)$$

En cas de recouvrement partiel des raies, on fait appel à un programme de déconvolution, qui utilise la forme exacte des raies donnée par la simulation Monte-Carlo. Le spectre expérimental est stocké dans un analyseur multicanaux qui fournit son ordonnée $y^{exp}(\alpha,K)$ pour chaque canal de numéro K. On adopte pour le spectre simulé la même échelle des abscisses. On réalise indépendamment la simulation $y_i^{sim}(\alpha,K)$ de chaque raie i du spectre. Le spectre simulé global s'écrit :

$$y^{sim}(\alpha,K) = \sum_i A_i(\alpha) \quad y_i^{sim}(\alpha,K) \qquad (24)$$

On ajuste au mieux le spectre simulé au spectre expérimental en fittant les valeurs de $A_i(\alpha)$. Ces coefficients qui ne contiennent pas de dépendance instrumentale s'écrivent :

$$A_i(\alpha) = k(\alpha) \quad P_i \quad e^{-t(\alpha)/\tau_i} \quad (1 - e^{-\Delta t(\alpha)/\tau_i}) \qquad (25)$$

En effectuant comme précédemment les rapports des coefficients A pour les raies i et j de deux spectres α et β , on détermine la quantité $S^{ij}(\alpha,\beta)$ qui ne dépend que des inconnues τ_i et τ_j :

$$S^{ij}(\alpha,\beta) = \frac{A_i(\alpha) / A_j(\alpha)}{A_i(\beta) / A_j(\beta)} \qquad (26)$$

$S^{ij}(\alpha,\beta)$ se simplifie par le changement de variable

$$t_o = t + \frac{\Delta t}{2}$$

$$S^{ij}(\alpha,\beta) = e^{-\left(t_o(\alpha) - t_o(\beta)\right)\left(\frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_j}\right)} \frac{\operatorname{sh}\frac{\Delta t(\alpha)}{2\tau_i} \; \operatorname{sh}\frac{\Delta t(\beta)}{2\tau_j}}{\operatorname{sh}\frac{\Delta t(\alpha)}{2\tau_j} \operatorname{sh}\frac{\Delta t(\beta)}{2\tau_i}} \qquad (27)$$

La quantité $\Delta t/2\tau$ apparaît. Nous appellerons dans toute la suite de l'exposé τ_i la durée de vie la plus courte. Si $\Delta t/2\tau_i$ est inférieur à 0.2

$sh(\Delta t/2\tau_i)$ est assimilable à $\Delta t/2\tau$. Dans l'expression de $S^{ij}(\alpha,\beta)$, le terme contenant les sinus hyperboliques est égal à 1 à quelques pour cent près. On obtient :

$$S^{ij}(\alpha,\beta) = e^{-\left(t_0(\alpha) - t_0(\beta)\right)\left(\frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_j}\right)} \qquad (28)$$

et donc

$$\frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_j} = \frac{\text{Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{\left(t_0(\beta) - t_0(\alpha)\right)} \qquad (29)$$

Si α est le spectre expérimental de temps de vol t_0 le plus court, $S^{ij}(\alpha,\beta)$ est plus grand que 1.

La largeur Γ d'un niveau prédissocié est reliée à sa durée de vie τ par la relation $\Gamma\tau = \hbar$. Soit (les unités utilisées sont entre parenthèses)

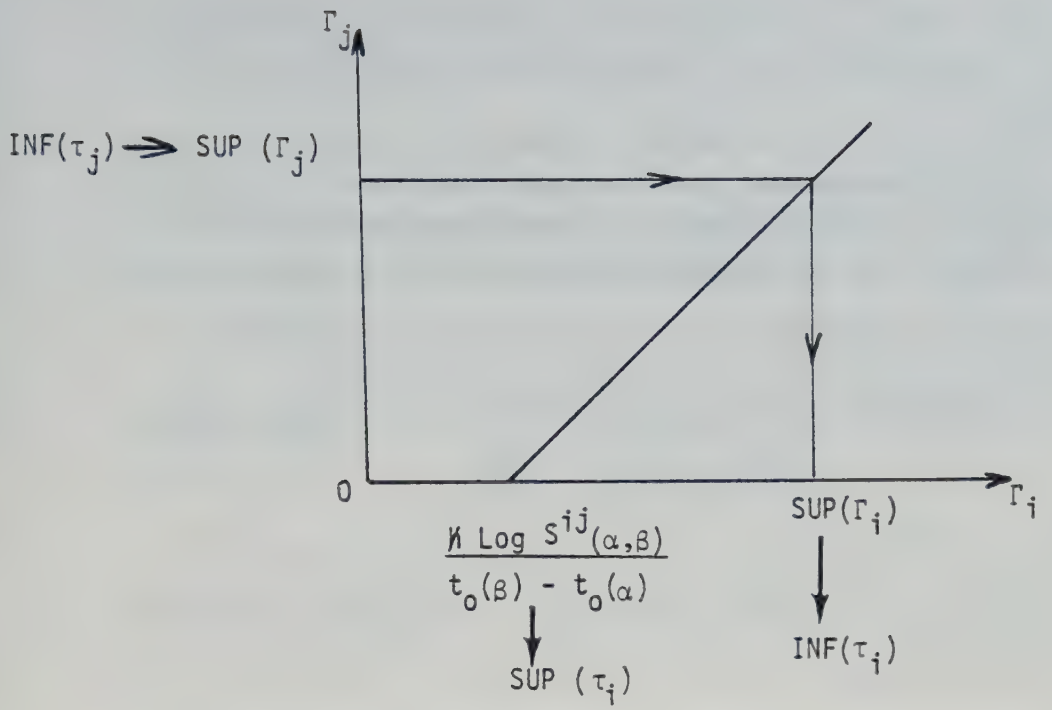
$$\left[\Gamma_i - \Gamma_j\right](ua) = 2.419\ 10^{-17} \left(\frac{\text{Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{t_0(\beta) - t_0(\alpha)}\right)(s) \qquad (30)$$

$$\left[\Gamma_i - \Gamma_j\right](eV) = 6.582\ 10^{-16} \left(\frac{\text{Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{t_0(\beta) - t_0(\alpha)}\right)(s) \qquad (31)$$

On mesure la différence de largeur de deux niveaux prédissociatifs i et j. Cette différence de largeur ne dépend que de la différence des temps de vol $t_0(\beta) - t_0(\alpha)$ et du rapport $S^{ij}(\alpha,\beta)$ obtenu à partir des raies expérimentales.

La figure 27-a représente l'équation (31) (Γ_i en abscisse, Γ_j en ordonnée). Elle visualise clairement que l'on obtient une limite supérieure à la durée de vie la plus courte :

$$\text{SUP}(\tau_i) = \frac{t_0(\beta) - t_0(\alpha)}{\text{Log } S^{ij}(\alpha,\beta)} \qquad (32)$$



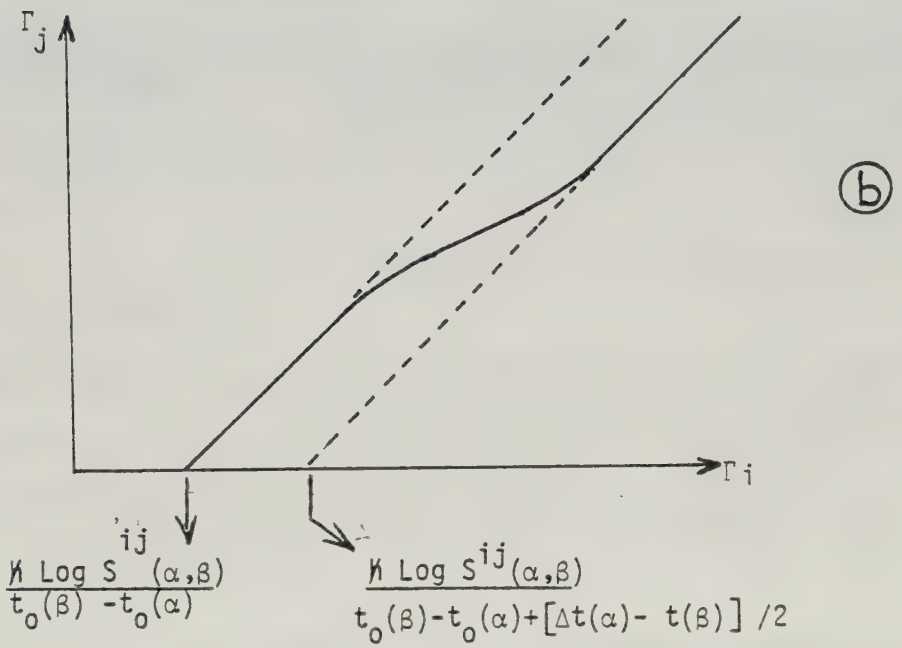

Γ_j
Γ_i
$\frac{K \text{ Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{t_o(\beta) - t_o(\alpha)}$
$\frac{K \text{ Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{t_o(\beta) - t_o(\alpha) + [\Delta t(\alpha) - t(\beta)]/2}$
b

Figure 27 : Le rapport $S^{ij}(\alpha,\beta)$ est déduit de deux spectres expérimentaux α et β après déconvolution (26) ou non (22 et 23) des raies i et j. Le cas a correspond à un temps de traversée Δt de la chambre de localisation court devant le temps de vol t_o des ions : on mesure précisément la différence de largeur des états i et j et un bon encadrement de la durée de vie la plus courte τ_i . Dans le cas b où $\Delta t \sim t_o$, les valeurs obtenues sont moins précises .

La courbe $x_i - x_j = \text{Log } S^{ij}(\alpha,\beta)$ (figure 27) visualise clairement que la mesure de $S^{ij}(\alpha,\beta)$ fournit une limite supérieure de la durée de vie la plus courte τ_i .

Nous avons montré précédemment que l'on peut déterminer un intervalle de durée de vie pour un état métastable. La limite inférieure de la durée de vie la plus longue , INF (τ_j) détermine une valeur plus précise de la limite inférieure de la durée de vie la plus courte par la relation :

$$\text{INF}(\tau_i) = \frac{1}{\dfrac{\text{Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{t_o(\beta) - t_o(\alpha)} + \dfrac{1}{\text{INF}(\tau_j)}} \qquad (33)$$

L'incertitude relative sur la durée de vie la plus courte est plus faible que celle sur la durée de vie la plus longue :

$$\frac{\Delta \text{INF}(\tau_i)}{\tau_i} = \frac{\Delta \text{INF}(\tau_j)}{\tau_j} \times \frac{\tau i}{\tau_j}$$

La valeur INF (τ_i) trouvée permet de vérifier la validité de l'hypothèse faite (Δt est négligeable devant $2\tau_i$).

Quand Δt n'est pas négligeable devant $2\tau_i$, l'expression de $S^{ij}(\alpha,\beta)$ ne se simplifie pas. La relation 27 s'écrit :

$$\Gamma_i - \Gamma_j + \frac{\hbar}{t_o(\beta)-t_o(\alpha)} \text{Log} \frac{\text{sh}(\Delta t(\alpha)\Gamma_i/2\hbar)\text{sh}(\Delta t(\beta)\Gamma_j/2\hbar)}{\text{sh}(\Delta t(\alpha)\Gamma_j/2\hbar)\text{sh}(\Delta t(\beta)\Gamma_i/2\hbar)} = \frac{\hbar \text{Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{t_o(\beta) - t_o(\alpha)}$$

Son graphe est représenté sur la figure 27 - b . Pour les petites valeurs de Γ_i et Γ_j , la courbe admet pour asymptote la droite tracée dans le cas où Δt est négligeable devant $2\tau_i$. Pour les grandes valeurs de Γ_i et Γ_j, elle admet pour asymptote la droite :

$$\Gamma_i - \Gamma_j = \frac{\hbar \text{ Log } S^{ij}(\alpha,\beta)}{t_o(\beta) - t_o(\alpha) + \left[\Delta t(\alpha) - \Delta t(\beta)\right]/2}$$

(α est le spectre expérimental de temps de vol le plus court).

On mesure donc avec une moins bonne précision la différence de largeur de deux états, et un encadrement de la durée de vie la plus courte.

3 - 4 Encadrement de la durée de vie de l'état métastable (v=4 J=17) et mesure précise de la différence de largeur des états (v = 4 J=17) et v = 3 J = 19)

Etant donné le recouvrement de la nouvelle structure (v=4 J=17) avec la structure de position énergétique immédiatement supérieure, nous avons simulé indépendamment chacune des raies pour les cinq spectres expérimentaux des figures 22 et 23. Les conditions expérimentales introduites dans la simulation sont les suivantes :

- dispersion énergétique des ions extraits de la source de 1 eV;
- diamètres des trois diaphragmes de définition des faisceaux parents et fragments de 0.2 , 0.25 et 1 mm ;
- fente d'entrée du secteur électrostatique de largeur 0.05 mm, son pouvoir de résolution étant de 1300.

L'énergie cinétique des ions métastables est selon les spectres de 5000, 7500 ou 10000 eV.

Nous avons fitté les valeurs des coefficients $A_i(\alpha)$ pour ajuster chaque spectre simulé au spectre expérimental correspondant (relation 24). Le résultat d'un ajustement apparaît fig.28 dans le cas du spectre expérimental 5. Les valeurs des coefficients $A_i(\alpha)$ sont données dans le tableau 4. Pour chaque spectre, le coefficient de la raie la plus intense, (v = 3 J = 19), a été normalisé à 1.

Nous avons déduit des coefficients $A_i(\alpha)$ les rapports $S^{ij}(\alpha,\beta)$ relatifs aux raies (v = 4, J = 17) (i) et (v = 3 J = 19) (j) des différents couples de spectres (α,β) (relation 26). L'incertitude sur $S^{ij}(\alpha,\beta)$ varie de 20 à 30%. L'incertitude sur la différence des temps de vol $t_0(\beta) - t_0(\alpha)$ est négligeable. Si la présence de la lentille focalisatrice crée une incertitude sur chaque temps de vol $t_0(\alpha)$ de $2\ 10^{-7}$ S, la précision sur la différence de deux temps de vol est

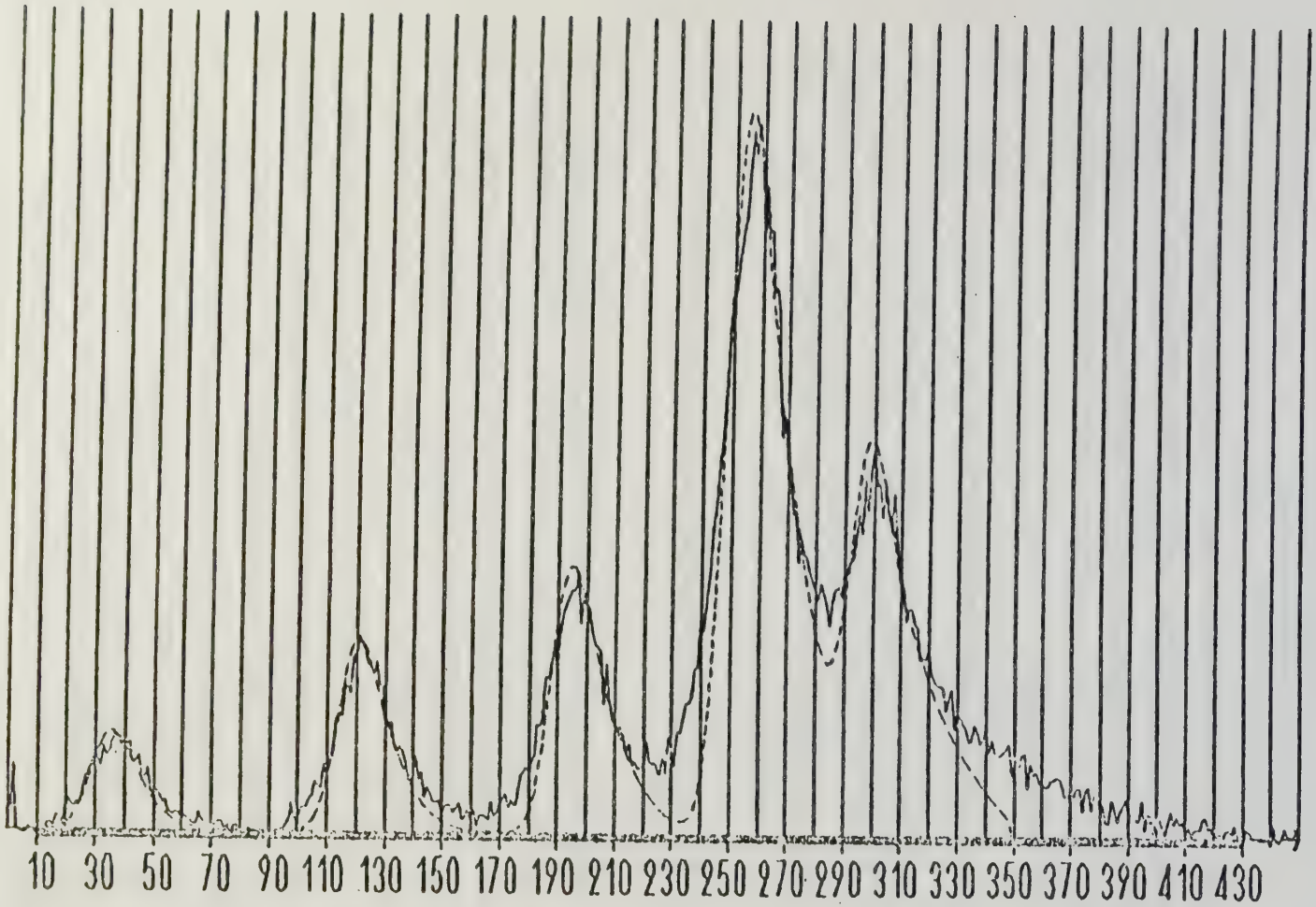


Figure 28 - Résultat de l'ajustement du spectre simulé (en pointillé) au spectre expérimental 5 de la figure 23 pour la détermination des coefficients A_i (5). Les spectres sont enregistrés sur un analyseur multicanal ; les numéros des canaux apparaissent en abscisse.

état i		spectre α				
v	J	1	2	3	4	5
0	25					0.33
1	23					0.47
2	21					0.47
3	19	1	1	1	1	1
4	17	0	0.09	0.11	0.2	0.37

Tableau 4 : coefficients $A_i(\alpha)$ déduits des spectres expérimentaux des figures 22 et 23.

α	β	$S^{ij}(\alpha,\beta)$	$t_o(\beta)-t_o(\alpha)$ (s)	$\left(\frac{1}{\Gamma_i}-\frac{1}{\Gamma_j}\right)^{-1}$ (10^{-7}s)	$\Gamma_i - \Gamma_j$ (10^{-10}eV)
5	4	1.85 ± 0.56	$2.0\ 10^{-7}$	3.2	20
5	3	3.36 ± 1.0	$5.3\ 10^{-7}$	4.4	15
5	2	4.1 ± 1.2	$8.0\ 10^{-7}$	5.6	12
4	3	1.8 ± 0.5	$3.3\ 10^{-7}$	5.5	12
4	2	2.2 ± 0.9	$6.0\ 10^{-7}$	7.5	87
3	2	1.2 ± 0.4	$2.7\ 10^{-7}$	2.2	30

Tableau 5 : différences de largeurs mesurées des états (v=4, J = 17) (i)et (v = 3, J = 19) (j) obtenues à partir des résultats du tableau 4 ; pour les trois autres états quasi liés, voir le tableau 6.

excellente ($5\ 10^{-9}$ s) . Les valeurs de $\frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_j}$ et $\Gamma_i - \Gamma_j$ calculées à partir des relations (29) et (31) apparaissent dans le tableau 5. Leurs valeurs moyennes coïncident avec les valeurs les plus précises déduites des spectres 3 et 5. Ainsi

$$\frac{1}{\tau(v=4,\ J=17)} - \frac{1}{\tau(v=3,\ J=19)} = \frac{1}{4.5\ \ 10^{-7}}\ \ s^{-1}$$

$$\Gamma(v=4,\ J=17) - \Gamma(v=3,\ J=19) = (15 \pm 5)\ 10^{-10}\ \text{eV}$$

$$= (5.5 \pm 0.2)\ 10^{-11}\ \text{ua}$$

La durée de vie de l'état (v = 4, J = 17) est inférieure à $4.5\ 10^{-7}$s.

Nous avions déjà mesuré :

$$\text{INF}\left(\tau(\ v = 3\ ,\ J = 19)\right) = 5.10^{-7}\text{s}.$$

Nous en déduisons :

$$\text{INF}\left(\tau(v = 4,\ J = 17)\right) = 2\ 10^{-7}\ \text{s}.$$

Ainsi :

$$2\ 10^{-7}\text{s} < \tau(v = 4,\ J = 17) < 5\ 10^{-7}\text{s}$$

L'approximation faite en remplaçant sh $\Delta t/2\tau$ par $\Delta t/\ 2\tau$ est valable.

3 - 5 Mesure des différences entre la largeur de l'état v=3 J=19 et celles des états v=2 J = 21, v=1 J = 23 et v =0 J = 25

Les raies correspondant aux états v = 0 J = 25, v = 1 J = 23, v = 2 J = 21 et v = 3 J = 19 sont bien séparées dans tous les spectres expérimentaux. Nous avons mesuré leurs hauteurs $h_i(\alpha)$ et calculé $S^{ij}(\alpha,\beta)$ par la relation (22). L'état v = 3 J = 19 est appelé i tandis que l'indice j se rapporte successivement aux trois autres états. Nous avons calculé les valeurs de $1/\tau_i - 1/\tau_j$ et $\Gamma_i - \Gamma_j$ par les relations 29 et 31 pour différents couples de spectres (tableau 6) et déduit l'encadrement de la durée de vie de l'état (v = 3 J = 19) des relations 32 et 33 .

			i (v=3 J=19) j(v=2 J=21)			i(v=3 J=19) (j(v=1 J=23)			i(v=3 J=19) j(v=0 J=25)		
α β cf. tableau 3		$t_o(\beta)-t_o(\alpha)$ $(10^{-7}s)$	$S^{ij}_{(\alpha\ \beta)}$	$(1/\tau_i-1/\tau_j)^{-1}$ $(10^{-7}s)$	$\Gamma_i-\Gamma_j$ $(10^{10}eV)$	$S^{ij}_{(\alpha,\beta)}$	$(1/\tau_i-1/\tau_j)^{-1}$ $(10^{-7}s)$	$\Gamma_i-\Gamma_j$ $(10^{10}eV)$	$S^{ij}_{(\alpha,\beta)}$	$(1/\tau_i-1/\tau_j)^{-1}$ $(10^{-7}s)$	$\Gamma_i-\Gamma_j$ $(10^{10}$ eV)
5	3	5.3	1.03	193	0.34	0.89	-46	- 1.4	1.07	77	0.86
5	2	8.0	1	0	0	1.14	60	1.1	1.43	22	2.9
5	1	16.5	1.19	93	0.71	1.28	66	1.0	1.50	41	1.6
3	2	2.7	0.97	- 98	-0.67	1.28	11	6.0	1.33	9.4	7.0
3	1	11.2	1.16	74	0.88	1.44	31	2.1	1.40	33	2.0
2	1	8.5	1.19	48	1.37	1.12	72	0.9	1.05	170	0.38
valeur moyenne				50	0.44		30	1.6		60	2.4

Tableau 6 : différences de largeur mesurées des états i(v=3 J=19) et j :(v=2 J=21), (v= 1 J =23), (v=0 J=25); l'état de référence pour la normalisation des résultats est (v= 3 J =19) ; les contraintes expérimentales ont rendu ces mesures moins précises que celles du tableau 5.

		i(v=1 J=23)	i(v=2 J=21)
		j(v=0 J=25)	j(v=0 J=25)
α	β	$S^{ij}(\alpha,\beta)$	$S^{ij}(\alpha,\beta)$
5	3	1.20	1.04
5	2	1.63	1.43
5	1	1.67	1.25
3	2	1.04	1.37
3	1	0.97	1.20
2	1	0.93	0.88

Tableau 7 : valeurs des coefficients $S^{ij}(\alpha,\beta)$ pour les états (v=2 J=21), (v=1 J = 23), (v = 0 J = 25); la très faible variation de ces coefficients indique que les trois états ont des durées de vie équivalentes.

$$\Gamma(v = 3 \quad J = 19) - \Gamma(v = 2 \quad J = 21) = (4.4 \pm 4)\ 10^{-11}\ eV$$
$$= (1.6 \pm 1.4)\ 10^{-12}\ ua$$

$$\Gamma(v = 3 \quad J = 19) - \Gamma(v = 1 \quad J = 23) = (1.6 \pm 1.5)\ 10^{-10} eV$$
$$(6 \pm 6)\ 10^{-12}\ ua$$

$$\Gamma(v = 3 \quad J = 19) - \Gamma(v = 0 \quad J = 25) = (2.4 \pm 2)\ 10^{-10}\ eV$$
$$(9 \pm 8)\ 10^{-12}\ ua$$

et $\quad 5\ 10^{-7}\ s < \tau(v = 3 \quad J = 19) < 6\ 10^{-6}\ s$

3 - 6 Durée de vie des états (v=0 J = 25), (v = 1 J = 23) et (v = 2 J = 21).

Nous avons déduit des hauteurs mesurées des raies (v = 0 J = 25), (v = 1 J = 23) et (v = 2 J = 21) les valeurs de $S^{ij}(\alpha,\beta)$, $1/\tau_i - 1/\tau_j$ et $\Gamma_i - \Gamma_j$ pour les couples d'états :

v = 1 J = 23 (i) , v = 0 J = 25 (j)

et v = 2 J = 21 (i) , v = 0 J = 25 (j)

(tableau 7). La précision sur les valeurs de $S^{ij}(\alpha,\beta)$ est de 30%. On en déduit que les durées de vie des états précités sont égales à 20% près et supérieures à $5.\ 10^{-7}$s.

3 - 7 Estimation des peuplements relatifs des états métastables

Le peuplement relatif de deux états métastables i et j se calcule à partir des durées de vie mesurées et des hauteurs de raies corrigées par un terme instrumental déduit de la simulation Monte-Carlo :

$$\frac{P_i}{P_j} = e^{t_o(\alpha)\left(\frac{1}{\tau_i} - \frac{1}{\tau_j}\right)} \frac{\operatorname{sh} \frac{\Delta t(\alpha)}{\tau_i}}{\operatorname{sh} \frac{\Delta t(\alpha)}{\tau_j}} \times \frac{h_i(\alpha)}{h_j(\alpha)} \frac{W_j^{-a(\alpha, j)}}{W_i^{-a(\alpha, i)}}$$

v	J	i	P_i/P_4 exp. Orsay	P_i/P_4 exp.théor. Amsterdam/28/
0	25	1	0.3 ± 0.3	3.2
1	23	2	0.5 ± 0.4	2.3
2	21	3	0.4 ± 0.3	1.6
3	19	4	1	1
4	17	5	0.6 ± 0.5	0.1

Tableau 8 : peuplements relatifs mesurés des états métastables ; les résultats obtenus à Orsay sont entièrement déduits de l'expérience et ne font pas appel à des calculs théoriques qui se sont révélés inexacts par la suite ; ils diffèrent d'un facteur 10 de ceux obtenus à Amsterdam.

v	J	i	$(\Gamma_i - \Gamma_4)_{exp} \times 10^{12}$ ua Orsay	$(\Gamma_i - \Gamma_4)_{exp} \times 10^{12}$ ua Amsterdam/28/
0	25	1	-0.9 ± 0.8	- 3.7
1	23	2	-0.6 ± 0.6	$- 2.1 \pm 1.3$
2	21	3	-1.6 ± 1.4	$- 1.9 \pm 1.1$
3	19	4	0	0
4	17	5	55 ± 2	11.6 ± 4.7

Tableau 9 : différences de largeur mesurées des états métastables, l'état i = 4 est pris comme référence ; le désaccord sur la mesure la plus précise (i = 5) atteint un facteur 5.

Si les raies expérimentales se recouvrent , on utilise les coefficients $A_i(\alpha)$ calculés par fittage du spectre simulé au spectre expérimental.

$$\frac{Pi}{Pj} = e^{t_o(\alpha)\left(\frac{1}{\tau_i}-\frac{1}{\tau_j}\right)} \frac{\operatorname{sh}\frac{\Delta t\,(\alpha)}{\tau_i}}{\operatorname{sh}\frac{\Delta t\,(\alpha)}{\tau_j}} \frac{A_i\,(\alpha)}{A_j\,(\alpha)}$$

Quand le temps de traversée Δt de la chambre de localisation est petit devant la durée de vie la plus courte, ces expressions deviennent :

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\tau_i}{\tau_j}\, e^{t_o(\alpha)\left(\frac{1}{\tau_i}-\frac{1}{\tau_j}\right)} \frac{h_i\,(\alpha)}{h_j\,(\alpha)} \frac{W_j - a\,(\alpha, j)}{W_i - a\,(\alpha, i)} \qquad (35)$$

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\tau_i}{\tau_j}\, e^{t_o(\alpha)\left(\frac{1}{\tau_i}-\frac{1}{\tau_j}\right)} \frac{A_i\,(\alpha)}{A_j\,(\alpha)} \qquad (36)$$

Nous avons évalué le peuplement de chacun des états (v = 0 J= 25), (v = 1 J = 23), (v = 2 , J = 21) et (v = 4 J = 17) par rapport au peuplement de l'état (v = 3 J = 19) auquel correspond la raie la plus intense. Les durées de vie des quatre états de positions énergétiques W élevées sont équivalentes à 20 % près.

La durée de vie la plus courte est inférieure d'un facteur $10^{\pm}$ 7 à celle des quatre autres. Nous avons utilisé les différences de largeur mesurées des états et les coefficients A_i (5) pour calculer un ordre de grandeur des peuplements relatifs à l'aide de la relation 36 . (voir tableau 8).

3 - 8 Comparaison aux autres résultats expérimentaux.

Nous avons mesuré les positions énergétiques de cinq états métastables de HeH^+ avec une correction instrumentale minime et une précision de 3%. Nos résultats, en excellent accord avec ceux obtenus au F.O.M. Institute à Amsterdam /51/, sont reportés sur le tableau 2.

L'accord sur les différences de largeur des états mesurées à Amsterdam /28/ et à Orsay est moins satisfaisant (tableau 9). La différence de largeur que nous avions mesuréele plus précisément, celle des états (v = 4 J =17) et (v = 3 J = 19) est supérieure d'un facteur 5 à celle obtenue par Locht.

Locht et al /28/ ont utilisé les durées de vie inexactes calculées par Kolos et Peek /38/ et les différences de largeur mesurées pour déduire des hauteurs expérimentales des raies les populations relatives des états métastables :

$$\frac{P_i}{P_j} = \frac{\tau_j \text{ théor.}}{\tau_i \text{ théor.}} \; e^{t_o\left(\frac{1}{\tau i} - \frac{1}{\tau j}\right)_{exp.}} \; \frac{h_i}{h_j}$$

Ils n'ont pas fait intervenir de terme instrumental pour corriger les hauteurs relatives des raies. Les peuplements relatifs qu'ils obtiennent diffèrent d'un facteur 5 de ceux que nous avons mesurés.

III - DETERMINATION NUMERIQUE DES POSITIONS ENERGETIQUES ET DES LARGEURS DES ETATS QUASI LIES.

Les courbes d'énergie potentielle des molécules sont calculées dans le cadre de l'approximation Born-Oppenheimer qui découple le mouvement nucléaire du mouvement électronique. Pour tenir compte au premier ordre de la rotation des noyaux , on ajoute à la courbe de potentiel U(R) de la molécule l'énergie de rotation de ces derniers qui dans le cas $_a$ de Hund s'écrit :

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \; (\vec{J} - \vec{L} - \vec{S})^2$$

$\vec{J}$ est le moment cinétique total de la molécule constitué du moment orbital des électrons $\vec{L}$, du spin total des électrons S et du moment de rotation des noyaux ;

μ est la masse réduite des noyaux nus .

L'état fondamental de l'ion moléculaire HeH^+ est un état $1\,\Sigma_g^+$. L'énergie de rotation des noyaux appelée énergie centrifuge s'écrit alors:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \; J(J+1)$$

Le potentiel dans lequel s'effectue le mouvement de vibration des noyaux est le potentiel effectif :

$$V_{eff} = U(R) + \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2}$$

Le potentiel centrifuge , plus important que la partie asymptotique en $1/R^4$ du potentiel $U(R)$ contribue à la formation d'une barrière de potentiel à distance internucléaire moyenne (figure 29). Quand cette barrière est suffisamment haute et large , l'ion moléculaire excité peut se trouver piégé à faible distance internucléaire dans la cuvette de potentiel précédant la barrière. La probabilité de dissociation spontannée de l'ion par effet tunnel à travers la barrière de potentiel (effet purement quantique) entre en compétition avec les autres mécanismes de désexcitation radiative et non radiative. Cet effet tunnel est appelé prédissociation par rotation.

La probabilité A de désexcitation totale de l'état quasi stationnaire, sa durée de vie τ et sa largeur Γ sont reliées par les relations $A\tau = 1$, $\Gamma\tau = \hbar$. Par analogie, on associe à la probabilité de prédissociation par rotation, $A_{pred.}$, une durée de vie τ_{pred} et une largeur Γ_{pred} par les relations :

$$A_{pred.}\ \tau_{pred.} = 1$$

$$\Gamma_{pred}\ \tau_{pred} = \hbar$$

Beaucoup de phénomènes physiques mettent en jeu un effet tunnel. La première approche théorique a été faite par Gamov/52/ pour décrire la fission des noyaux. Nous ne donnerons ici que les méthodes de calcul semi-classique et quantique à une dimension qui s'appuient sur le comportement de la fonction d'onde associée au mouvement des deux noyaux.

1 - Méthode semi-classique

Dans la méthode semi-classique J. W.K.B d'ordre 0, on résoud l'équation de Schrödinger écrite pour la particule relative associée au mouvement des noyaux en donnant à la fonction d'onde la forme particulière $\exp(iS/\hbar)$ où S est la partie indépendante du temps de l'action mécanique de la particule relative. La longueur d'onde associée au mouvement des noyaux doit varier peu sur des distances équivalentes à la longueur d'onde elle-même.

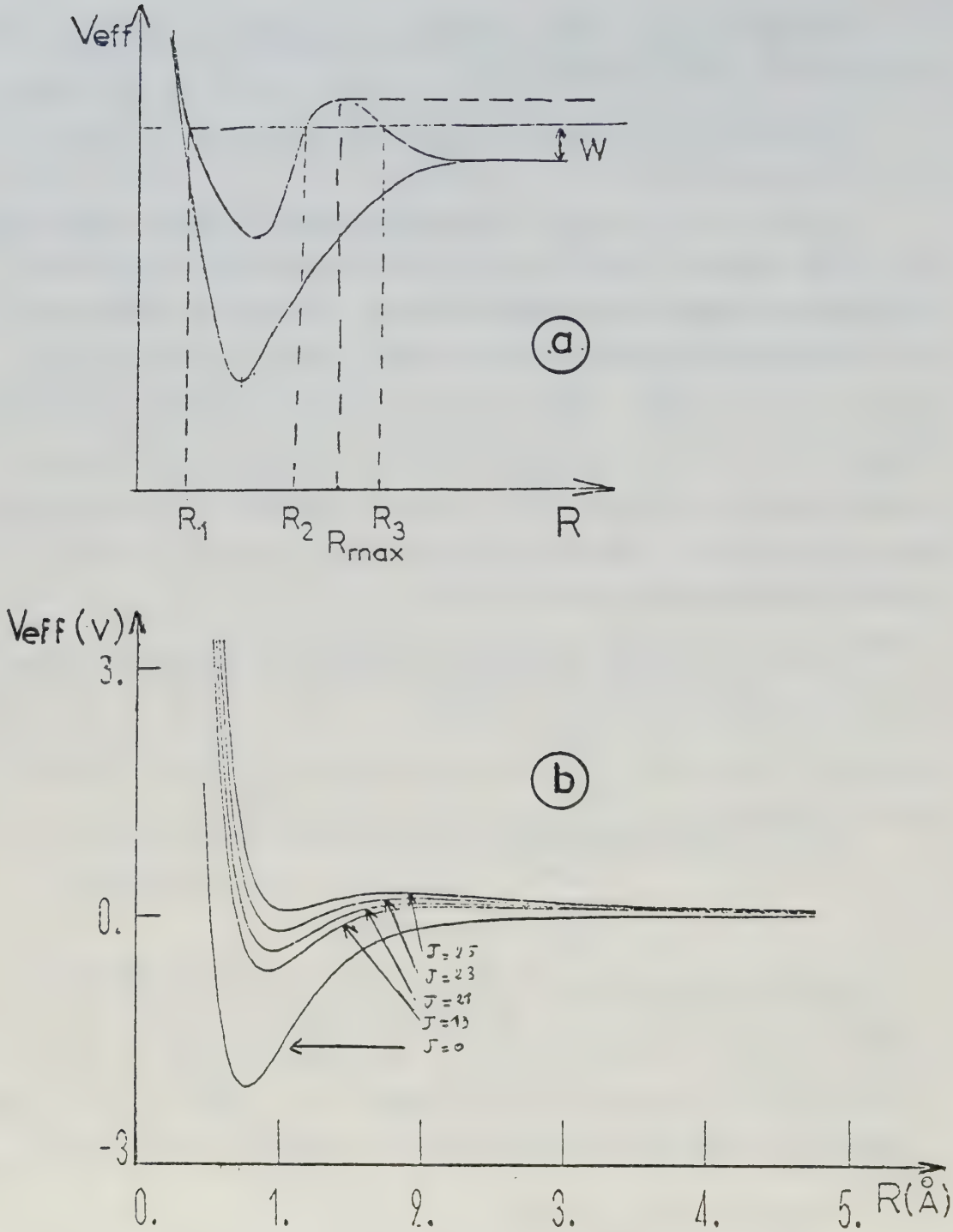


Figure 29 : On a représenté sur la figure a une courbe de potentiel et la courbe de potentiel effectif associée présentant une bosse de potentiel derrière laquelle est piégé un état quasi lié d'excès d'énergie W. Les points de rebroussement sont notés R_1, R_2 et R_3. Le sommet de la bosse de potentiel a pour position R_{max}.

La figure b donne la courbe de potentiel de l'état fondamental de HeH^+ et les courbes de potentiel effectives qui supportent les états quasi liés que nous avons observés.

La méthode semi-classique ne s'applique pas au voisinage des points de rebroussement où l'impulsion de la particule relative s'annulant, la longueur d'onde associée est infinie.

Les positions énergétiques des états quasi liés sont confondues à celles d'états liés dans un potentiel identique pour les distances internucléaires inférieures à celle du sommet de la barrière de potentiel mais dont l'asymptote a la position énergétique du sommet de la barrière de potentiel (voir figure 29). La règle de quantification de Bohr-Sommerfield donne donc les positions énergétiques des états quasiliés.

$$\oint p\, dr = 2\pi\hbar \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

p est l'impulsion de la particule relative et v est un nombre entier. L'intégrale est prise sur la trajectoire fermée reliant les deux premiers points de rebroussement R_1 et R_2. Cette formule n'est pas applicable au voisinage du sommet de la barrière de potentiel.

La durée de vie τ d'un état quasi lié s'écrit sous la forme :

$$\tau = \tau_o \; D^{-1}$$

τ_o est la période classique d'oscillation dans un puits de potentiel. D , appelé coefficient de transmission de la barrière de potentiel, est le rapport des amplitudes de la fonction d'onde de part et d'autre de la barrière. Quand on inverse la relation précédente, on voit qu'elle exprime simplement que la probabilité de prédissociation par effet tunnel $1/\tau$ est égale à la probabilité de présence de la particule relative au deuxième point de rebroussement $1/\tau_o$ multipliée par sa probabilité D de passage par effet tunnel à travers la barrière de potentiel. La période classique τ_o est donnée par la formule :

$$\tau_o = 2 \int_{R_1}^{R_2} \frac{\mu dR}{2\mu \left[E - V_{eff}(R) \right]^{1/2}} \qquad (37)$$

L'expression de D est la suivante :

$$D = \exp \left(- \frac{2}{\hbar} \left| \int_{R_2}^{R_3} p(R)\, dR \right| \right) \qquad (38)$$

Posons : $\varepsilon = -\frac{1}{\Pi}\left|\int_{R_2}^{R_3} p(R)\, dR\right|$

La largeur de l'état quasi lié $\Gamma = \hbar / \tau$ s'écrit :

$$\Gamma = \frac{e^{2\Pi\varepsilon}}{\tau_o}$$

Une version améliorée de ce résultat a été proposée /53 p. 52/ :

$$\Gamma = \frac{\mathrm{Ln}\,(1 + e^{2\Pi\varepsilon})}{\tau_o}$$

Ainsi, dans l'approximation J.W.K.B. d'ordre 0, la détermination de la position d'un état quasi lié est identique à celle d'un état lié. Le calcul de sa largeur demande celui des trois points de rebroussement R_1 , R_2 et R_3 et le calcul des intégrales 37 et 38 .

2 - Méthode quantique

Les méthodes quantiques de calcul des états quasi liés ont été abordées de façon indépendante dans le domaine de la physique des collisions et de la spectroscopie optique.

La spectroscopie de translation détermine les positions énergétiques et les largeurs des états quasi liés prédissociatifs d'un ion moléculaire par la mesure de l'énergie cinétique des fragments de dissociation. La prédissociation est un mécanisme inverse de la recombinaison associative. On peut aussi l'interpréter comme une collision partielle à basse énergie. Les expériences de spectroscopie de translation se rapprochent alors des expériences de diffusion élastique à basse énergie de deux faisceaux atomiques où l'on observe des résonances dans la section efficace de diffusion. Jusqu'à présent, la résolution énergétique de la spectroscopie de translation est bien meilleure que celle des expériences de diffusion d'interprétation plus délicate. Pour dégager les grandeurs physiques qui caractérisent les résonances observées nous allons présenter un aperçu rapide de la théorie sous-jacente.

Le mouvement des deux noyaux de la molécule ou du système d'atomes en collision à basse énergie est régi par l'équation de Schrödinger radiale écrite pour la particule relative de la masse μ:

$$\left[- \frac{K^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E^2 - U(R) - \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} \right] \upsilon_{k,J}(R) = 0$$

k est l'impulsion de la particule relative reliée à son énergie E par la relation :

$$E = k^2 / 2\mu$$

La partie radiale de la fonction d'onde associée au mouvement des noyaux est en fait :

$$R_{k,J}(R) = \frac{\upsilon_{k,J}(R)}{R}$$

La condition limite :

$$\upsilon_{k,J}(0) = 0$$

exprime que $R_{k,J}(R)$ reste bornée à l'origine.

L'énergie potentielle U(R) et l'énergie de rotation $J(J+1)/2\mu R^2$ deviennent négligeables à grande distance internucléaire. La fonction d'onde radiale vérifie asymptotiquement l'équation :

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + E \right] \upsilon_{k,J}(R) = 0$$

dont les solutions sont les ondes planes e^{ikR} et e^{-ikR}. La partie radiale de la fonction d'onde totale est donc la superposition d'une onde sphérique entrante et d'une onde sphérique sortante :

$$\lim_{R \to \infty} \left(R_{k,J}(R) \right) = A \frac{e^{ikR}}{R} + B \frac{e^{-ikR}}{R}$$

Lors d'une diffusion élastique, l'égalité des flux incident et diffusé entraîne celle des valeurs absolues de A et B. On a donc :

$$R_{k,J}(R) = C \frac{e^{i(kR + \beta_J)} - e^{-i(kR + \beta_J)}}{2iR} = C \frac{\sin(kR + \beta_J)}{R}$$

La diffusion élastique modifie la phase de la fonction d'onde de $2\beta_J$.

Si le potentiel U(R) était identiquement nul, l'équation de Schrödinger radiale s'écrirait :

$$\left(- \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{J(J+1)}{2\mu R^2} - E \right) u_{k,J}(R) = 0$$

dont la solution physique, bornée à l'origine, est une combinaison linéaire de fonctions de Bessel et de Newmann qui tendent asymptotiquement vers sin (k R - J Π/2). En écrivant le déphasage β_J comme la somme :

$$\beta_J = - J \frac{\Pi}{2} + \delta_J$$

on distingue la contribution du potentiel centrifuge ($- \frac{J\Pi}{2}$) de celle du potentiel U(R) (δ_J). Le potentiel U(R) diffuse une onde sortante déphasée de $2\,\delta_J$ par rapport à l'onde entrante.

L'évolution du déphasage δ_j est donné par la paramétrisation de Breit - Wigner :

$$\delta_J = \delta_J^{(o)} + \text{arctg} \frac{\Gamma}{2(E - E_o)} \qquad (39)$$

$\delta_J^{(o)}$, phase de la fonction d'onde loin d'une résonance varie lentement avec l'énergie E. A la résonance (niveau quasi lié) la phase δ_J varie brusquement de Π . Le point d'inflection de $\delta_J(E)$ détermine la position de la résonance. La largeur est donnée par

$$\Gamma = \left[\frac{2}{\frac{d\delta_J(E)}{dE}} \right]_{max}$$

La paramétrisation de Breit Wigner montre qu'entre les énergies $E_o - \frac{\Gamma}{2}$ et $E_o + \frac{\Gamma}{2}$, la phase δ_J varie de Π/2.

Les résonances dont donc déterminées à partir du comportement de la phase δ_J de la fonction d'onde radiale. On utilise aussi le temps de retard de collision $\tau_d(E, J)$, différence entre la durée d'interaction de deux particules entrant en collision à l'énergie E et leur temps de transit pour les mêmes conditions initiales en l'absence de potentiel d'intéraction :

$$\tau_d (E, J) = 2 \hbar \frac{d\delta_J (E)}{dE}$$

La largeur des résonances est :

$$\Gamma = \frac{4 \hbar}{\left[\tau_d(E,J)\right]_{max}}$$

Les sections efficaces de diffusion s'expriment en fonction du déphasage et ont un comportement résonant au voisinage des mêmes énergies :

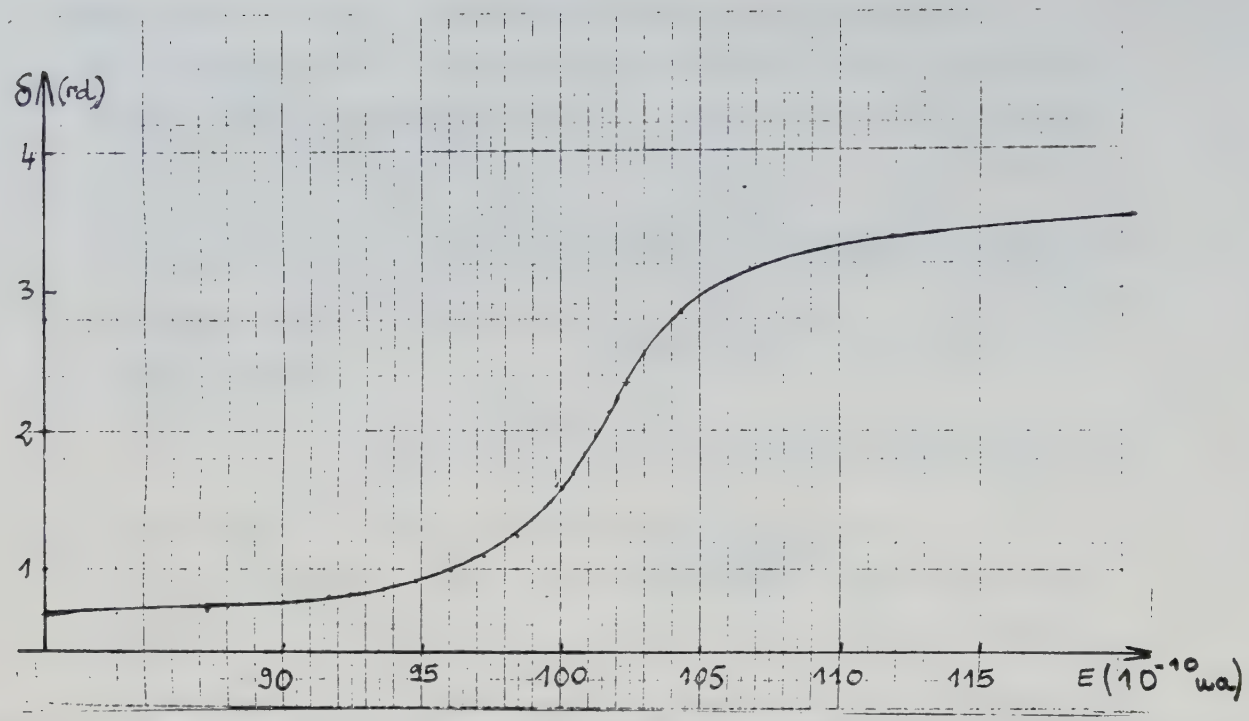
$$\sigma_J = \left| \exp (2i \delta_J) - 1 \right|^2 (2 J + 1) \pi / k^2$$

ce qui donne : $\sigma = \sigma_o + \frac{\Gamma^2}{(E - E_o)^2 + \Gamma^2/4}$ (40)

La spectroscopie optique met en évidence les états quasi liés prédissociatifs par l'élargissement des raies d'émission et d'absorption et l'atténuation des raies d'émission. Un état quasi lié correspond aussi à un pic dans le continuum d'émission ou d'absorption correspondant aux transitions entre lui-même et un état discret. La probabilité de transition s'écrit :

$$\rho(\nu ,E) \left| \int_0^\infty \Psi_d (R) \; M_e (R) \Psi_{E,J}(R) \, dR^2 \right|^2 \qquad (41)$$

Dans cette expression, ν est la fréquence de la lumière absorbée ou émise, $\Psi_d(R)$ est la fonction d'onde radiale de l'état discret, $M_e (R)$ est le moment électronique de la transition, $\Psi_{E,J}(R)$ est la



Variation du déphasage δ_J de la fonction d'onde avec la position énergetique E tracée pour la détermination de la largeur de l'état quasi lié de HeH^+ (v = 3 J=19).

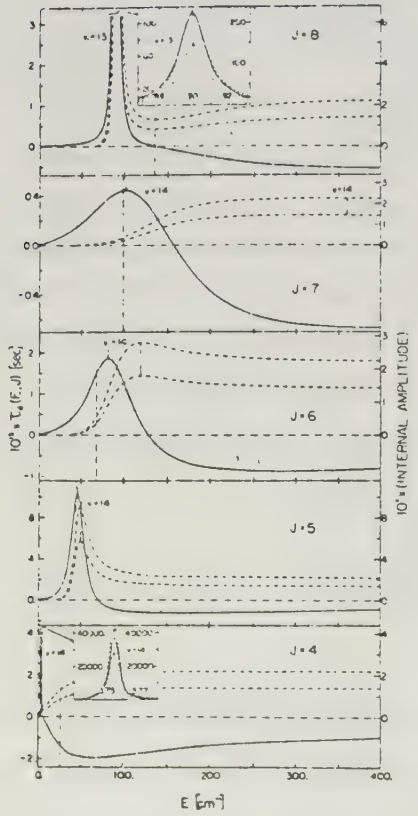


FIG. 3. Comparison of $\tau_d(E, J)$ functions (solid curves, left ordinate scale) with the $|A(n, E, J)|$ functions (right ordinate scale) for $n=1$ (upper dashed curves) and $n=4$ (lower dashed curves), for H–H collisions. The vertical arrows indicate the precise location of the respective maxima; as in Fig. 1.

Variation du temps de retard de collision $\tau_d(E,J)$ et du rapport des amplitudes internes et externes de la fonction d'onde I A(E,J) avec la position énergétique /58/.

Figure 30 : Etude des variations des différentes grandeurs permettant la localisation des résonances.

partie radiale de la fonction d'onde de l'état quasi lié de moment angulaire orbital J et d'énergie E au dessus de l'asymptote de dissociation. La densité d'état du continuum de l'état quasi lié, $\rho(\nu,E)$, est choisie uniforme égale à 1. La fonction d'onde de l'état quasi lié est alors à grande distance internucléaire une sinusoïde d'amplitude proportionnelle à $E^{-1/4}$ (voir annexe 2).

Si la largeur de l'état quasi lié est faible, sa fonction d'onde se factorise dans la région où la fonction d'onde de l'état discret ne s'annule pas en une partie dépendantede l'énergie AI(E,J) et une partie dépendant de la distance internucléaire, $F_J(R)$. La probabilité de transition devient :

$$|AI(E,J)|^2 \left| \int_0^\infty \Psi_d(R)\, M_e(R)\, F_J(R)\, d_R \right|^2 .$$

L'amplitude à grande distance internucléaire de la fonction d'onde de l'état quasi lié varie peu autour d'une résonance. La fonction amplitude interne AI (E,J) a même comportement énergétique que le rapport des amplitudes de la fonction d'onde de part et d'autre de la barrière de potentiel. Le graphe de AI (E,J) en fonction de E présente des pics dont les maxima donnent les positions énergétiques des états quasi liés et les largeurs à mi-hauteur les largeurs de ces états.

Nous avons montré sur la figure 30 l'évolution avec E des différentes grandeurs qui permettent la détermination des états quasi liés. Nous avons tracé sur la figure 31 la fonction d'onde radiale pour une énergie de résonance $E_o(1)$, des énergies supérieures à E_o (2 et3)et une énergie inférieure à $E_o(4)$:le signe de la fonction d'onde dans la bosse de potentiel change à l'énergie de résonance. Cet effet est utilisé pour une localisation rapide des résonances.

3 Méthodes quantiques avec condition limite

Les méthodes quantiques calculent la position et la largeur des états quasi liés à partir du comportement des fonctions d'onde radiales qui doivent être intégrées numériquement jusqu'à la région asymptotique où la partie non centrifuge du potentiel est négligeable. Choisissons

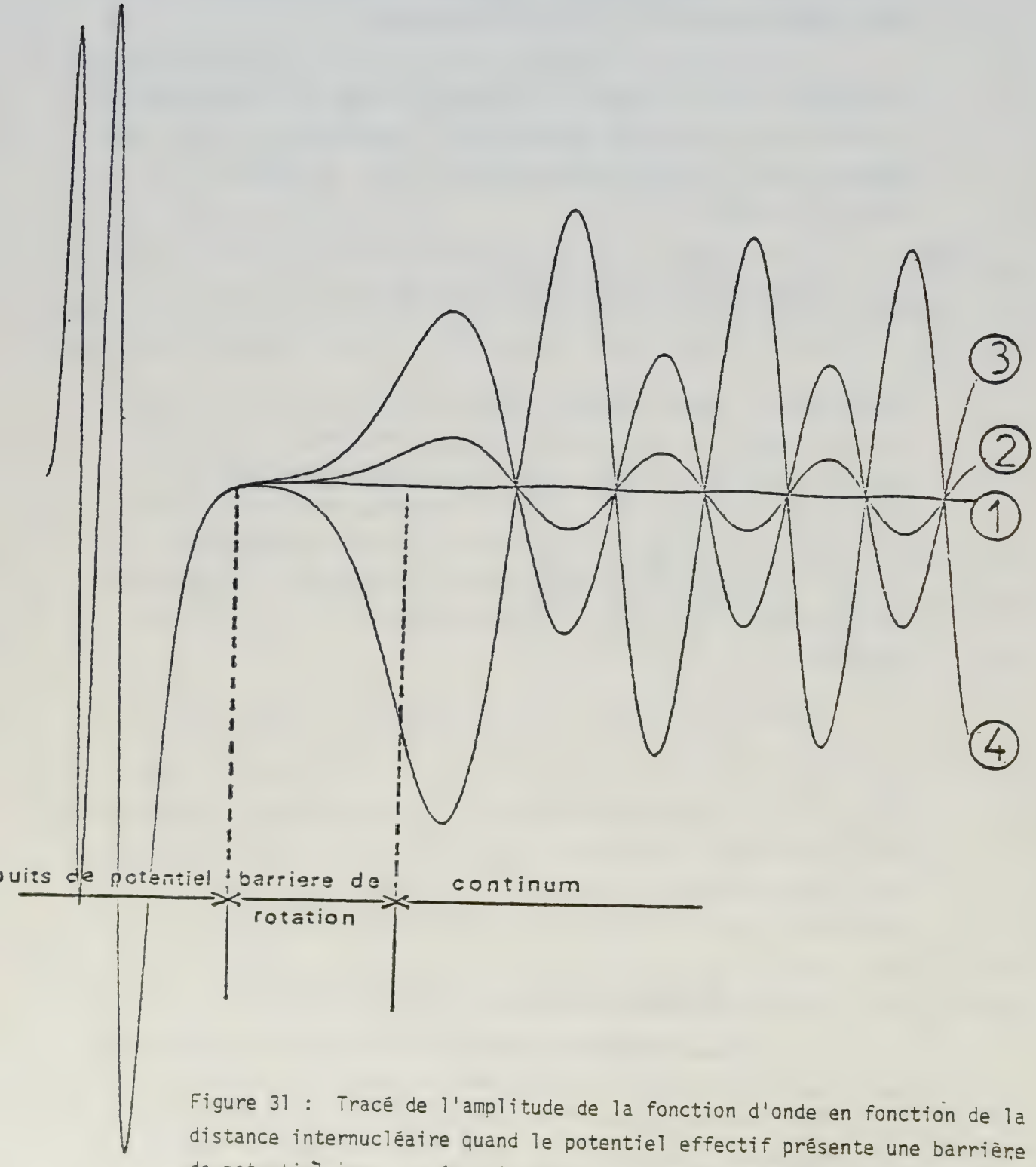


Figure 31 : Tracé de l'amplitude de la fonction d'onde en fonction de la distance internucléaire quand le potentiel effectif présente une barrière de potentiel pour une énergie égale (1), supérieure (2 et 3), inférieure (4) à l'énergie de la résonance du niveau (v= 3 J = 19).

le cas d'une détermination des résonances à partir de l'évolution du déphasage δ_J de la fonction d'onde avec l'énergie interne de l'ion moléculaire. Pour chaque énergie, on doit calculer la fonction d'onde jusqu'à la distance internucléaire où elle s'ajuste à la solution de l'équation radiale écrite quand le potentiel U(R) est négligeable, c'est-à-dire à une combinaison linéaire de fonctions de Bessel et de Neumann :

$$\alpha\, j_J\,(k\,R) + \beta\, n_J(k\,R)$$

Le déphasage δ_J (E) est donné par :

$$\delta_J\,(E) = \frac{\beta}{\alpha}$$

On comprend la lourdeur d'un calcul numérique par les méthodes quantiques. On diminue le temps de calcul sur ordinateur en introduisant une condition limite sur la fonction d'onde ou sa dérivée en un point pris entre le sommet de la bosse de potentiel R_{Max} et peu après le troisième point de rebroussement R_3, par exemple :

- la fonction d'onde a une pente nulle en R_{Max} ou en R_3 ;
- la fonction d'onde présente un noeud en R_{Max} ou en R_3 ;
- la fonction d'onde se comporte comme une fonction de Airy du second ordre en R_3 ;
- la fonction d'onde se comporte comme une fonction J.W.K.B. du premier ordre en R_{Max}.

La comparaison des calculs quantiques , semi-classiques et quantiques avec condition limite a fourni le domaine de validité des différentes méthodes. Leur comparaison à l'expérience a été effectuée dans le cas de la molécule HgH /54/. La prédissociation par rotation de cette molécule a été mise en évidence par un élargissement de raies optiques. Les valeurs des positions mesurées et calculées des états quasi liés sont en excellent accord tandis que les durées de vie diffèrent de 50%. Nous avons voulu effectuer ce même type d'études sur une molécule beaucoup plus simple, HeH^+. Il n'existe aucune information optique sur les états quasi liés de l'ion HeH^+. Par contre la spectroscopie de translation a permis la détermination de la position

énergétique et de la durée de vie de cinq états quasi liés.

4 - Calcul des états quasi liés de HeH^+

L'ion moléculaire HeH^+ est le plus simple des ions hétéronucléaires. Le mécanisme de prédissociation des états quasi liés piégés derrière les barrières de potentiel centrifuges de son état électronique fondamental $X^1\Sigma_g^+$ est parfaitement pur puisque ce dernier est isolé par 11 eV des états excités.

Nous avons rappelé au début de ce chapitre la précision du calcul de la courbe de potentiel de l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ de HeH^+ entre 0.5 et 9 ua. Le calcul des états quasi liés fait intervenir la courbe de potentiel à grande distance internucléaire. Il faut donc extrapoler la courbe de potentiel calculée ab initio. Le potentiel d'interaction d'un proton et d'un atome d'hélium à grande distance internucléaire R se développe en puissances négatives et paires de R :

$$V(R) \sim -\frac{\alpha_D(He)}{2\,R^4} - \frac{\alpha_Q(He)}{2\,R^6} - \frac{C}{R^8}$$

$\alpha_D(He)$ et $\alpha_Q(He)$ sont les polarisabilités dipolaire et quadrupolaire de He ($^1S\ 1s^2$). L'interprétation classique du terme en $1/R^4$ est la suivante . Le proton crée au voisinage de l'atome d'hélium un champ électrique $\vec{E}$ en $1/R^2$ qui polarise l'atome d'hélium. Celui-ci acquiert un moment dipolaire $\vec{D}$ proportionnel à $\vec{E}$ et de même signe. L'interaction électrostatique entre le proton et ce moment dipolaire induit donne lieu à un abaissement d'énergie :

$$-\vec{E}\,.\,\vec{D} \sim \frac{1}{R^4}$$

Quand le potentiel V(R) et la distance internucléaire sont exprimés en unités atomiques , $\alpha_D(He)$ et $\alpha_Q(He)$ valent respectivement 1.3796 et 2.4403 ua/55/.

Nous avons aussi extrapolé la courbe de potentiel à courte distance internucléaire en exprimant qu'à distance internucléaire nulle l'ion HeH^+ est équivalent à un ion de lithium de numéro atomique Z égal à 3.

L'énergie électronique de HeH^+ obtenue en soustrayant à la courbe de potentiel l'énergie de répulsion des noyaux d'hélium et d'hydrogène doit tendre à petite distance internucléaire vers l'énergie électronique de l'atome de lithium :

$$- Z^2 (L_i) E_I = - 9 E_I$$

Le potentiel d'ionisation de l'atome d'hydrogène a été appelé E_I.

Les positions et largeurs des états quasi liés de HeH^+ ont été calculées par différents auteurs : Peek / 23/ Kolos et Peek /38/, Price /56,57/, Dabrowski et Herzberg /22/ et nous mêmes. Certains utilisent le potentiel de Green /35/, d'autres celui de Kolos /37/. Les méthodes de calcul des états quasi liés diffèrent d'un auteur à l'autre, le même auteur testant souvent plusieurs méthodes.

Peek/23/ utilise le caractère quasi direct des états quasi liés. De même que l'amplitude de la fonction d'onde d'un état discret décroit à l'extérieur du puits de potentiel, l'amplitude de la fonction d'onde d'un état quasi lié décroit dans la bosse de potentiel. On exprime ce comportement par une condition sur la dérivée logarithmique de la fonction d'onde écrite au troisième point de rebroussement R_3 :

$$u'_{k,J} (R_3) / u_{k,J} (R_3) = K$$

On suppose qu'à la distance internucléaire R_3 l'énergie électronique est négligeable devant l'énergie centrifuge : la fonction d'onde radiale es assimilée à une fonction de Bessel ce qui permet la détermination de K. La largeur de l'état est obtenue par un traitement identique à celui que Gamov / 52/ utilisa pour étudier la désintégration des particules α . Peek compare les résultats de ces déterminations à ceux de la méthode quantique exacte d'étude du déphasage δ_J. Il utilise les courbes de potentiel calculées par Green /35/ et Wolniewicz /36/ .

Kolos et Peek /38/ ont utilisé les mêmes techniques de calcul mais une courbe de potentiel plus précise qu'ils ont calculée.

Price /56,57/ a comparé les résultats de la méthode semi-classique, de plusieurs méthodes quantiques avec condition limite et de la méthode quantique exacte d'étude du temps de retard de collision en utilisant le potentiel de Green /35/.

Nous avons comparé les résultats de l'étude quantique du déphasage δ_J de la fonction d'onde à ceux de la méthode quantique approchée suivante. La fonction d'onde est calculée par intégration Numerov jusqu'à une distance internucléaire légèrement supérieure à celle du sommet de la bosse de potentiel pour déterminer son signe dans la bosse. Les résonances correspondent comme nous l'avons vu au changement de signe de la fonction d'onde. Cet effet, joint au décompte du nombre de noeuds de la fonction d'onde dans le puits de potentiel permet la localisation rapide des résonances. Une localisation plus fine est obtenue par un balayage en énergie de pas dichotomique dont le sens dépend du signe de la fonction d'onde en un point clef. Ce point, d'abord choisi dans la bosse aux deux-tiers de sa longueur est réajusté s'il ne conduit pas à une convergence parfaite sur la résonance.

Le Roy et Bernstein /58/ puis Le Roy et Liu / 59/ ont testé systématiquement différentes méthodes de calcul des états quasi liés sur la molécule d'hydrogène et sur le potentiel analytique représentant la diffusion de la molécule d'hydrogène sur l'argon. Leurs conclusions apparaissent dans les programmes de calcul qu'ils fournissent:

Calcul des positions énergétiques

Le Roy et Liu / 59/ ont montré qu'à la résonance, la fonction d'onde au voisinage du troisième point de rebroussement se comporte comme une fonction de Airy du deuxième ordre quand les trois points de rebroussement sont bien séparés. En introduisant cette condition limite dans la méthode quantique, Le Roy et Bernstein /58/ obtiennent pour la molécule d'hydrogène des positions énergétiques en parfait accord avec celles de la méthode quantique quand les résonances sont étroites. Un désaccord égal à 5% de la largeur de l'état apparaît pour les résonances larges. Il devient de 15% pour les niveaux proches du sommet de la barrière de potentiel. Pour ces derniers niveaux, le calcul quantique du temps de retard de collision est conseillé.

Calcul des largeurs

Une détermination quantique des largeurs nécessite le calcul numérique de la fonction d'onde au delà du troisième point tournant ce que l'introduction de conditions limites dans le calcul des positions avait permis d'éviter. La méthode semi-classique donne d'excellentes valeurs

des largeurs de résonances étroites. Par contre, pour les résonances larges on doit appliquer la méthode quantique d'étude du temps de retard de collision.

Le Roy et Liu /59/ n'ont pas pû comparer les résultats de leurs calculs aux expériences de diffusion insuffisamment résolues. Dabrowski et Herzberg /22/ et nous-mêmes avons appliqué leurs programmes de calcul à la détermination des positions énergétiques et durées de vie des cinq états métastables de HeH^+ observés par spectroscopie de translation.

Les résultats de l'ensemble des calculs sur les états quasi liés de l'ion HeH^+ observés expérimentalement sont rassemblés dans les tableaux 10 et 11 suivant que le potentiel utilisé est celui de Green /35/ ou de Kolos /37/. Les méthodes utilisées par les différents auteurs sont rappelées.

Les durées de vie calculées par Kolos et Peek /38/ s'écartent de 50 % des autres valeurs . Nous avons calculé les résonances en introduisant dans le programme de Le Roy non pas la masse réduite des noyaux d'hélium et d'hydrogène qui vaut 0.80471u a /60/ mais une masse réduite égale aux quatre cinquième de la masse du proton soit 0.8058 ua. La concordance exacte des valeurs obtenues à celles trouvées par Kolos et Peek pourrait expliquer l'écart de 50% mentionné (tableau 12).

Le travail effectué à Orsay montre à nouveau clairement que la condition limite utilisée par Le Roy donne des positions énergétiques identiques à celles du calcul quantique exact. Par contre, la durée de vie obtenue par la méthode quantique exacte diffère de 20% du résultat de la méthode semi classique. Les résonances observées sont étroites et leurs déterminations numériques quantiques sont délicates et longues à cause des variation trop brutales des grandeurs qui interviennent dans le calcul.

Bischop et Cheung /61/ ont récemment abaissé la courbe de potentiel de HeH^+ de 2 à 5 cm^{-1} ($2\ 10^{-4}$ à $5\ 10^{-4}$ eV) en utilisant une base de 255 fonctions d'onde atomiques ; Kolos et Peek /38/ avaient utilisé une base de 85 fonctions d'onde atomiques. Cet abaissement de la courbe de potentiel est négligeable devant les corrections adiabatiques qui tiennent compte du couplage des mouvements nucléaires et électroniques. Bischop et Cheung ont montré que les corrections adiabatiques

état v	J	Peek /23/	Price /56/	
0	25	0.1481	0.1509	0.1500
1	23	0.1029	0.1053	0.1046
2	21	0.0701	0.0722	0.0715
3	19	0.0479	0.0498	0.0492
4	17	0.0340	0.0357	0.0352
méthode de calcul utilisée		méthode quantique avec conditions limites.	méthode semi-classique.	méthode quantique avec conditions limite.

a- positions énergétiques W(eV). La divergence entre les différents calculs est inférieure à

état v	J	Peek/23/	Price/56/		
0	25	13.5	8.96	9.16	9.72
1	23	9.67	5.77	6.42	6.61
2	21	7.33	3.94	4.70	4.82
3	19	2.75	1.29	1.64	1.68
4	17	0.26	0.11	0.14	0.15
méthode de calcul utilisée		méthode de Gamov/52/	méthode semi-classique	méthode de Gamov	calcul du temps de retard de collision

b - durées de vie τ_{pred} (10^{-6}s).: la durée de vie est un test très sensible des méthodes de calcul.

Tableau 10 : Positions énergétiques W et durées de vie de prédissociation τ_{pred} de cinq états métastables de HeH^+ calculées à partir du potentiel de Green /35/.

a - positions énergétiques W(eV).

état v	J	Kolos/32/	Price/50/	Dabrowsky/51/	Orsay I	Orsay II
0	25	0.14672	0.14866	0.14862	0.14858	0.14860
1	23	0.10097	0.10263	0.10260	0.10259	0.10257
2	21	0.6808	0.06949	0.06945	0.06942	0.06943
3	19	0.04609	0.04726	0.04725	0.04721	0.04721
4	17	0.03268	0.03360	0.03359	0.03355	0.03357
méthode de calcul utilisée		méthode quantique avec condition limite	méthode quantique avec condition limite	méthode semi-classique(programme Le Roy)	méthode quantique exacte d'étude du déphasage	méthode semi-classique (programme Le Roy)

b - durées de vie τ_{pred} (10^{-6}s)

état v	J	Kolos/32/	Price/50/	Dabrowsky/51/	Orsay I	Orsay II
0	25	16.1	11.9	12.9	14.2	13.0
1	23	14.2	10.1	10.2	11.9	10.4
2	21	13.4	8.80	8.78	10.5	8.89
3	19	5.76	3.59	3.55	4.36	3.58
4	17	0.537	0.334	0.326	0.425	0.327
méthode de calcul utilisée		méthode quantique avec condition limite	calcul du temps de retard de collision	méthode semi-classique (programme Le Roy).	méthode quantique exacte	méthode semi-classique(programme Le Roy)

Tableau II : Positions énergétiques W et durées de vie de predissociation τ_{pred} de cinq états métastables de HeH+ calculées à partir du potentiel de Kolos et Peek/ 38 /.

état v	J	Orsay (μ = 0.804711 ua)	Orsay (μ = 0.8058 ua)	Kolos /32/
0	25	0.14860	0.14672	0.14672
1	23	0.10257	0.10095	0.10097
2	21	0.06943	0.06806	0.06808
3	19	0.04721	0.04608	0.04609
4	17	0.03357	0.03267	0.03268

a- positions énergétiques W (eV)

état v	J	Orsay (μ =0.804711 ua)	Orsay (μ = 0.8058 ua)	Kolos/32/
0	25	13.0	17.1	16.1
1	23	10.4	14.4	14.2
2	21	8.89	13.0	13.4
3	19	3.58	5.53	5.76
4	17	0.327	0.509	0.537

b - durées de vie τ_{pred} (10^{-6}s)

Tableau 12 : influence de la masse réduite sur les positions énergétiques et durées de vie de prédissociation de cinq états métastables de HeH^+ ; comparaison aux valeurs obtenues par Kolos ; cette comparaison suggère que Kolos a utilisé une masse réduite inexacte ($n_{He^{++}} = 4\ m_p$).

état v	J	Orsay	
0	25	0.14860	0.14868
1	23	0.10257	0.10261
2	21	0.06943	0.06944
3	19	0.04721	0.04716
4	17	0.03357	0.03345
Potentiel utilisé		Bishop et Cheung/61/	Bishop et Cheung + correction adiabatique /61/

a- positions énergétiques W(eV)

état v	J	Orsay	
0	25	13.0	12.2
1	23	10.4	9.85
2	21	8.89	8.51
3	19	3.58	3.52
4	17	0.327	0.345
Potentiel utilisé		Bishop et Cheung/61/	Bishop et Cheung + correction adiabatique/61/

b- durées de vie τ_{pred} $(10^{-6}s)$

Tableau 13 : influence de la correction adiabatique du potentiel sur les positions énergétiques et durées de vie de prédissociation de cinq états métastables de HeH^+.

état v	J	Orsay W(eV)	τ pred	Dabrowski/51/ τ rad	τ
9	6	0.001345	$1.22\ 10^{-11}$	$4.72\ 10^{-4}$	$1.22\ 10^{-11}$
8	8	0.001634	$1.63\ 10^{-8}$	$3.73\ 10^{-4}$	$1.63\ 10^{-8}$
7	11	0.01530	$1.37\ 10^{-12}$	$5.93\ 10^{-4}$	$1.37\ 10^{-12}$
6	13	0.02053	$4.91\ 10^{-11}$	$1.52\ 10^{-4}$	$4.91\ 10^{-11}$
5	15	0.02560	$5.88\ 10^{-9}$	$1.42\ 10^{-4}$	$5.88\ 10^{-9}$
5	16	0.06070	$3.94\ 10^{-13}$	$2.83\ 10^{-4}$	$3.94\ 10^{-13}$
4	17	0.03345	$3.35\ 10^{-7}$	$1.40\ 10^{-4}$	$3.34\ 10^{-7}$
4	18	0.08212	$1.68\ 10^{-12}$	$2.70\ 10^{-4}$	$1.68\ 10^{-12}$
3	19	0.04716	$3.52\ 10^{-6}$	$1.60\ 10^{-4}$	$3.44\ 10^{-6}$
3	20	0.1096	$7.20\ 10^{-12}$	$2.58\ 10^{-4}$	$7.20\ 10^{-12}$
2	21	0.06944	$8.51\ 10^{-6}$	$2.23\ 10^{-4}$	$8.20\ 10^{-6}$
2	22	0.1456	$2.51\ 10^{-11}$	$3.33\ 10^{-4}$	$2.51\ 10^{-11}$
1	22	0.00835	$1.91\ 10^{17}$	$3.38\ 10^{-4}$	$3.38\ 10^{-4}$
2	23	0.2125	$1.46\ 10^{-13}$	$1.05\ 10^{-3}$	$1.46\ 10^{-13}$
1	23	0.1026	$9.84\ 10^{-6}$	$4.42\ 10^{-4}$	$9.62\ 10^{-6}$
1	24	0.1925	$7.55\ 10^{-11}$	$6.25\ 10^{-4}$	$7.55\ 10^{-11}$
0	24	0.04078	$3.25\ 10^{7}$	-	$3.25\ 10^{7}$
1	25	0.2740	$2.93\ 10^{-13}$	$2.02\ 10^{-3}$	$2.93\ 10^{-13}$
0	25	0.1487	$1.23\ 10^{-5}$	-	$1.23\ 10^{-5}$
0	26	0.2525	$2.79\ 10^{-10}$	-	$2.79\ 10^{-10}$
0	27	0.3493	$8.63\ 10^{-13}$	-	$8.63\ 10^{-13}$

Tableau 14 : durées de vie calculées des états quasi liés prédissociatifs de l'état fondamental de HeH^+

abaissant la courbe de potentiel de HeH^+ de 93 à 114 cm^{-1} (0.011 à 0.014 eV) suivant la distance internucléaire.

Nous avons étudié l'influence de la correction adiabatique sur les positions et largeurs des états quasi liés (tableau 13). On note un abaissement de la position des deux premiers niveaux d'au maximum 4 10^{-3}eV tandis que les trois derniers niveaux sont élevés d'au maximum 5 10^{-4} eV. Cet effet est du même ordre de grandeur que celui obtenu par Price/57/ qui trouvait pour tous les niveaux une élévation de position inférieure à 4 10^{-3}eV. La correction adiabatique élève de 6% la durée de vie du premier niveau tandis que les autres durées de vie sont abaissées de moins de 6%. Price trouvait une diminution des durées de vie s'échelonnant de 2 à 20%.

Les courbes de potentiel effectif de l'état fondamental de HeH^+ supportent vingt et un états quasi liés dont les durées de vie de prédissociation s'échelonnent entre 10^{-13}s et 10^{7} s. Les états quasi liés associés à de faibles valeurs du nombre quantique de rotation (J = 6) ont des nombres de vibration élevés (v = 9). A partir du nombre quantique J = 24, le premier niveau de vibration (v = 0) est un état quasi lié prédissociatif. Les expériences de dissociation par collision des ions HeH^+ ont mis en évidence les états quasi liés de durée de vie comprise entre 10^{-13}s et 10^{-7}s /62/. La seule information expérimentale sur les positions énergétiques de ces états ne justifie pas une comparaison des résultats des différents calculs. Nous présentons dans le tableau 14 les valeurs des positions énergétiques W et des durées de vie de prédissociation des vingt et un états quasi liés. Nous avons obtenu ces valeurs à l'aide du programme quantique avec une condition aux limites de Le Roy /59/ et du potentiel de Kolos et Peek /38/ modifié par la correction adiabatique de Bishop et Cheung /61/.

Il nous a paru intéressant de reporter dans le même tableau les durées de vie de radiation des états que Dabrowski et Herzberg/22/ ont calculées et d'en déduire la durée de vie des vingt et un états. Les durées de vie, des cinq états quasi liés dont nous avons observé la dissociation spontanée diffèrent de moins de 2% de leurs durées de vie prédissociative.

IV - COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AUX VALEURS CALCULEES

Les positions énergétiques des cinq états métastables de HeH^+ (v=0 J = 25), (v=1 J=23), (v=2, J=21), (v=3, J=19) et (v=4 J=17) mesurées au F.O.M. Institute à Amsterdam et par nous-mêmes recouvrent les valeurs calculées.

L'ordre de grandeur des durées de vie mesurées est en accord avec les calculs. Seule la mesure de la différence de largeur des états (v=4, J=17) et (v=3 J=19) est assez précise pour tester la précision des différents calculs (tableau 15). La valeur de $(5.5 \pm 0.2) 10^{-11}$ ua que nous mesurons est très supérieure à celle mesurée à Amsterdam par Locht et all /28/ $(1.16 \pm 0.5)\ 10^{-11}$ ua. L'accord entre les résultats expérimentaux ($5.5\ 10^{-11}$ ua) et théoriques ($6.3\ 10^{-11}$ ua) obtenues récemment dans l'équipe d'Orsay est satisfaisant. Ces valeurs sont également éloignées des valeurs plus élevées calculées par Peek ($8.3\ 10^{-11}$ ua) et des valeurs plus basses calculées par Kolos et Peek ($4.1\ 10^{-11}$ua). Il y a éventuellement eu erreur de masse réduite dans le calcul de Kolos et Peek /38/. Nous avons montré l'amélioration du calcul de la courbe de potentiel de l'état fondamental de HeH^+ et l'approfondissement de la détermination des résonances depuis le calcul de Peek /23/. D'autre part la déconvolution des spectres expérimentaux présentés dans l'article de Locht /28/ a dû être délicate entraînant une imprécision sur la différence de largeur expérimentale des états quasi liés.

	CALCULS							EXPERIENCES	
	Peek /19/	Price /50/	Kolos /32/	Dabrowski /51/	Orsay I *	Orsay II*	Orsay III*	Amsterdam /15/	Orsay
$\Gamma(v=4, J=17)$ (10^{-11} ua)	9.2	8.7	4.5	7.4	5.7	7.4	7.0		
$\Gamma(v=3, J=19)$ (10^{-12} ua)	8.8	7.9	4.2	6.8	5.5	6.8	6.9		
$+\Gamma(v=4, J=17)$ $-\Gamma(v=3, J=19)$ (10^{-11} ua)	8.3	7.9	4.1	6.7	5.1	6.7	6.3	1.16 ± 0.5	5.5 ± 0.2

* I Calcul quantique

II Calcul semi-classique (programme Le Roy)

III Calcul semi-classique (programme Le Roy) à partir du potentiel de Kolos/32/ modifié par la correction adiabatique de Bishop /55/

Tableau 15 : différences de largeur des états (v=4 J=17) et (v=3 J=19) de HeH^+ calculées et mesurées.

i	v	J	τ pred (s) Orsay (tabl. 13)	τ (s) (tabl. 14)	$A_i(5)$	P_i/P_4
1	0	25	$1.22\ 10^{-5}$	$1.22\ 10^{-5}$	0.33	0.90
2	1	23	$9.85\ 10^{-6}$	$9.62\ 10^{-6}$	0.47	1.08
3	2	21	$8.51\ 10^{-6}$	$8.20\ 10^{-6}$	0.47	0.95
4	3	19	$3.52\ 10^{-6}$	$3.44\ 10^{-6}$	1*	1*
5	4	17	$3.45\ 10^{-7}$	$3.34\ 10^{-7}$	0.37	1.09

* normalisation

Tableau 16: peuplements relatifs initiaux des cinq états métastables de HeH^+ déduits de l'expérience et des durées de vie calculées.

V - PEUPLEMENT ET MODE DE FORMATION DES ETATS QUASI LIES DE HeH^+.

Les derniers calculs des durées de vie de prédissociation des cinq états quasi liés observés ont atteint une précision que nous estimons égale à 10% d'après le tableau 13. Grâce au calcul par Dabrowski /51/ des durées de vie radiatives de ces états, on détermine les véritables durées de vie τ reportées dans le tableau 14 ($1/\tau = 1/\tau_{rad} + 1/\tau_{pred}$). L'introduction de ces durées de vie dans les relations (35) et (36) permet le calcul des peuplements relatifs des états quasi liés avec une précision meilleure que celle obtenue par l'estimation purement expérimentale donnée au paragraphe II 3-7. L'association des résultats expérimentaux (spectre 5 de la figure 23, coefficients $A_i(5)$ du tableau 4) et des calculs (tableau 14) détermine le peuplement relatif des états i (v = 0 J = 25), (v = 1 J = 23),(v = 2 J = 21) et (v = 4 J = 17) par rapport à celui de l'état j (v = 3 J = 19). Les résultats obtenus figurent sur le tableau 16 : les cinq états quasi liés sont également peuplés.

Il faut signaler que dans la source à plasma, un volume équipotentiel de taille supérieure à la dimension du trou de l'anode se constitue autour de celui-ci . Les ions extraits peuvent être formés sur la gaine du plasma ou dans le plasma ; ils migrent alors avec la vitesse correspondant à la température du plasma. Les ions extraits ont une vitesse orientée dans un angle solide. Le temps de séjour des ions dans la source est de $7\ 10^{-8}$ s pour un diamètre de plasma de 1 mm et une vitesse moyenne des ions de $1.4\ 10^4$ m/s. On en déduit que les peuplements mesurés sont ceux des états métastables au moment de leur formation.

On peut essayer de comprendre le peuplement équiprobable des états en étudiant leur mode de formation. Les ions HeH^+ sont essentiellement formés dans la source d'ions par la réaction :

$$H_2^+ + He \longrightarrow HeH^+ + H$$

dont la section efficace dépend fortement de l'énergie interne de l'ion H_2^+ et de l'énergie de collision /63/. Pour des électrons ionisants de 40 eV et une énergie de collision de 1 eV, cette section efficace est de l'ordre de $5\ 10^{-16}$ cm^2. Ces conditions de fonctionnement sont pratiquement celles de notre source d'ions. Mais cette réaction ne peut expliquer la formation des états quasi liés de HeH^+ qui possèdent plus de 18. 1eV d'énergie interne totale à moins d'envisager la réaction improbable :

$$H_2^+ \text{ (quasi lié)} + He \longrightarrow HeH^+ \text{ (quasi lié)} + H.$$

Par contre, les réactions faisant intervenir l'un des deux états métastables de l'hélium $He^*(2\,^1S)$ ou $He^*(2\,^3S)$, d'énergies d'excitation 20. 61 et 19.82 eV, et l'hydrogène atomique ou moléculaire sont exothermiques vis à vis de la formation des états quasi liés de HeH^+. La réaction d'ionisation associative :

$$He^* + H \longrightarrow HeH^+ + \bar{e}$$

a une section efficace d'environ $5\ 10^{-16}$ cm^2 /64/ 10 fois plus élevée que la section efficace de la réaction qui fait intervenir l'hydrogène moléculaire /65/ :

$$He^* + H_2 \longrightarrow HeH^+ + H + \bar{e}$$

Mais la concentration de l'hydrogène atomique dans la source d'ions est bien inférieure à celle de l'hydrogène moléculaire et les deux réactions précitées sont compétitives. Mentionnons que les différents auteurs ont étudié les sections efficaces de ces réactions en fonction de l'état d'excitation de l'hélium et qu'il a été montré que la réaction faisant intervenir l'hydrogène moléculaire ne produisait pas d'ions H^-. L'exothermicité de ces réactions, grande par rapport à la distance énergétique des niveaux quasi liés observés, pourrait expliquer le peuplement équiprobable de ces niveaux. Mais les nombres quantiques vibrationnels (0,1,2,3,4) des fonctions d'onde des états quasi liés indiquent que le résultat d'un calcul quantique ne conduirait pas forcément à une équiprobabilité des peuplements.

On peut aussi envisager la formation des états quasi liés HeH^+ par les processus énergétiquement résonants que sont les prédissociations inverses. La collision d'un atome d'hélium et d'un proton d'énergie cinétique relative égale à l'excès d'énergie W_o d'un état quasi lié peut conduire à la formation de cet état par effet tunnel à travers la barrière de potentiel centrifuge. L'état quasi lié formé peut ensuite :

a - se prédissocier

b - se désactiver par radiation.

Soit $\Gamma/\hbar$ sa probabilité de désactivation totale, $\Gamma_{rad}/\hbar$ et $\Gamma_{pred}/\hbar$ ses probabilités de désactivation radiative et prédissociative. Le nombre quantique de rotation de l'état est J, sa multiplicité est donc 2 J + 1.

La section efficace du processus inélastique de prédissociation inverse suivie d'une désactivation radiative, appelé association radiative est /66/:

$$\sigma_{inelast.} = (2\,J + 1)\,\frac{\Gamma_{pred}\quad\Gamma_{rad}}{(W-W_0)^2 + \Gamma^2/4}\quad\frac{\pi}{2\mu\,W}$$

tandis que la section efficace du processus élastique de prédissociation inverse suivie d'une prédissociation est /66/

$$\sigma_{elast.} = (2\,J + 1)\,\frac{\Gamma_{pred}^2}{(W-W_0)^2 + \Gamma^2/4}\quad\frac{\pi}{2\mu\,W}$$

C'est ce dernier processus que nous pouvons observer : la prédissociation inverse formerait des états quasi liés dans le plasma de la source d'ions à la température T (et nous observons ensuite la prédissociation en vol de ces ions). Les protons, bien que chargés, n'ont pas de direction particulière due à un champ accélérateur. L'hélium et le proton ont en tout six degrés de liberté donc une énergie cinétique moyenne de 6/2 kT. Leur mouvement se décompose en le mouvement de leur centre de masse (3 degrés de liberté) et le mouvement de leur particule relative (3 degrés de liberté) On peut donc admettre pour cette particule relative une distribution d'énergie de Maxwell-Boltzmann f(W) de valeur moyenne 3/2 kT. La constante de vitesse de la réaction s'écrit :

$$k(T) = \int \sigma(W)\sqrt{\frac{2\,W}{\mu}}\;f(W)\;dW$$

La largeur des états que nous observons étant petite devant la distribution thermique de la source, l'intégrale se calcule analytiquement (voir l'étude similaire de Bain et Bardsley /67/ sur l'association radiative). On obtient :

$$k_{élast.} = \left(\frac{2\pi}{\mu kT}\right)^{3/2}\quad(2\,J + 1)\quad\frac{\Gamma_{pred}^2}{\Gamma}\quad\exp\,(-\,W/kT)$$

Quand on introduit les durées de vie de prédissociation et de radiation, cette expression devient :

$$k_{élast.} = \left(\frac{2\,\pi}{\mu kT}\right)^{3/2}\quad(2\,J + 1)\quad\frac{1}{\tau_{pred}}\quad\left(1 + \frac{\tau_{rad}}{\tau_{pred}}\right)\exp\,(-W/kT)$$

état v	J	W (eV)	τ_{pred} (10^{-6}s) (tableau 13)	τ_{rad} (s) /51/	$k_{inelast.}$ (cm^3s^{-1})	$k_{élast.}$ (cm^3s^{-1})
0	25	0.149	12.2	0.1	$3.84\ 10^{-24}$	$3.15\ 10^{-20}$
1	23	0.103	9.85	$4.42\ 10^{-4}$	$7.81\ 10^{-22}$	$3.50\ 10^{-20}$
2	21	0.069	8.51	$2.23\ 10^{-4}$	$1.36\ 10^{-21}$	$3.61\ 10^{-20}$
3	19	0.047	3.52	$1.60\ 10^{-4}$	$1.77\ 10^{-21}$	$8.04\ 10^{-20}$
4	17	0.033	0.345	$1.40\ 10^{-4}$	$1.84\ 10^{-21}$	$7.46\ 10^{-19}$

Tableau 17 : calcul des constantes de vitesse de formation des états quasi liés dans notre source par prédissociation inverse suivie a- d'une prédissociation ($k_{élast.}$)

b- d'une désexcitation radiative

($k_{inélast.}$)

Nous avons calculé les constantes de vitesse de prédissociation inverse suivi d'une prédissociation pour les cinq états métastables de HeH^+ que nous avons observés (tableau 17). Elles sont d'au moins un ordre de grandeur supérieures aux constantes de vitesse d'association radiative qui avaient été calculées par Flower et Roueff /68/ et que nous avons adaptées à la température de notre source (1000 °K). Les constantes de vitesse élastiques diffèrent entre elles au maximum d'un facteur 10 ce qui n'est pas en désaccord énorme avec le peuplement équiprobable des états que nous avons mis en évidence. Cette hypothèse est renforcée quand on se rappelle que les ions H^+ sont formés par ionisation dissociative directe de H_2^+ et donc avec une forte distribution d'énergie cinétique. Par contre, l'ordre de grandeur de la section efficace , 10^{-24} cm^2, rend improbable un tel processus.

En conclusion, le processus le plus probable de formation des états métastables dont nous avons observé la fragmentation nous semble s'effectuer par l'intermédiaire des réactions faisant intervenir l'hélium métastable $2\ ^1S$ et $2\ ^3S$. Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante au peuplement équiprobable observé.

CHAPITRE 3

ETUDE DU TRANSFERT DE CHARGE PREDISSOCIATIF He^+, N_2 AUX ENERGIES QUASI THERMIQUES PAR LA MESURE DE LA DISTRIBUTION D'ENERGIE DES FRAGMENTS.

La réaction de transfert de charge entre une molécule diatomique AB et un ion atomique C^+ peut former des états stables, dissociatifs ou métastables de l'ion diatomique AB^+. On distingue deux catégories de transfert de charge :

Le transfert de charge dissociatif :

1. $AB + C^+ \longrightarrow A^+ + B + C$ et $A + B^+ + C$

2. $AB + C^+ \longrightarrow AB^{+*}$ (prédissocié) + C

3. $AB + C^+ \longrightarrow AB^{+*}$ (radiant vers un continuum de dissociation)
   $\longrightarrow A^+ + B + h\nu$

Le transfert de charge non dissociatif

4. $AB + C^+ \longrightarrow AB^{+*}$ (stable) + C

5. $AB + C^+ \longrightarrow AB^{+*}$ (radiant vers un état stable) + C
   $\longrightarrow AB^+ + h\nu$

Les quantités respectives de produits A^+,B^+ et AB^+ obtenus sont déterminées par spectrométrie de masse. La spectrométrie optique détecte directement les processus 3 et 5. Nous nous proposons d'identifier les états métastables prédissociatifs par la mesure de la distribution d'énergie cinétique de leurs fragments de dissociation spontanée. Nous traiterons dans un chapitre ultérieur l'identification des états stables par la comparaison des distributions d'énergie cinétique de leurs fragments de décomposition sur une cible à celles associées à des états formés par impact électronique.

Quand l'énergie de recombinaison de l'ion atomique C^+ est transférée intégralement en énergie d'ionisation de la molécule dans un état électronique et vibrationnel généralement excité, le transfert de charge est

dit résonant. Il est exothermique quand les fragments AB^+ et C emportent une énergie cinétique relative. Le mécanisme de formation des ions AB^{+*} , qui est une réaction chimique à trois corps, conduit à des états excités qui peuvent être différents de ceux que forme l'impact électronique sur la molécule diatomique AB. Parmi les réactions de transfert de charge, celle entre l'azote moléculaire et l'ion He^+ a été très étudiée. Sa constante de vitesse est élevée, 1.2 $10^{-9} cm^3$/69/. L'énergie de recombinaison de l'ion He^+ dans son état fondamental étant de 24.58eV, un transfert de charge résonant entre cet ion et la molécule d'azote dans son état fondamental conduit à la formation d'états excités de N_2^+ de positions énergétiques voisines de celle de la première limite de dissociation $N^+(^3P) + N(^4S)$. Le rapport de branchement entre les voies dissociatives (a) et non dissociatives (b)

$$N_2 + He^+ \longrightarrow N^+ + N + He \qquad (a)$$

$$N_2 + He^+ \longrightarrow N_2^{+*} + He \qquad (b)$$

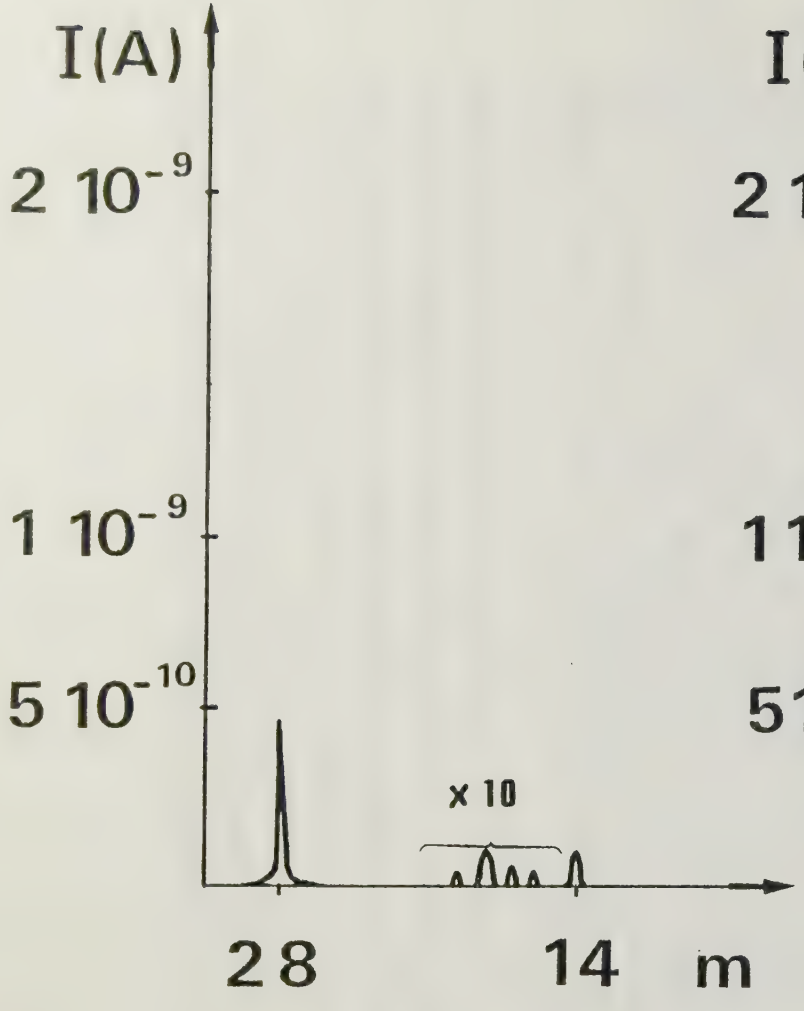
a été mesuré par les techniques de tube en dérive (drift tube) /72/ post décharge en écoulement (flowing afterglow)/73/ résonance cyclotronique ionique /69,71,72,73/ et post décharge en écoulement avec sélection de l'état initial de l'ion He^+ (S.I.F.T.)/74/ . Ce rapport est compris entre 1.1 et 2.2. L'ion N_2^+ est formé dans des états excités dont certains ont été déterminés par spectroscopie optique d'émission. Les bandes d'émission correspondant aux transitions $C^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ sont les plus intenses /71/. Le premier système négatif de N_2^+ : $B^2\Sigma_u^+ \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ est observé /75, 76, 77 /. Les transitions $D^2\Pi_g \longrightarrow A^2\Pi_u$ dites de Janin-d'Incan et $A^2\Pi_u \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ sont plus faibles /76/. Des raies de longueur d'onde comprise entre 164 et 320 nm (énergie des photons entre 3.87 et 7.56 eV) ont été observées par Holland et Maïer /78/ et ne sont toujours pas identifiées. Govers et al /77/ les ont réobservées récemment. Elles représentent 10 à 40% de l'ensemble des processus radiatifs. La durée de vie des états métastables correspondants est comprise entre 3 10^{-6}s et 3 10^{-5} s /79/ . Les expériences de dissociation d'ions N_2^+ de 5 keV par collision sur de l'hélium ont confirmé directement par l'observation de la distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ que l'état $C^2\Sigma_u^+$ était prédissocié /80/. Le rapport de branchement entre

sa désexcitation radiative et prédissociative a été mesuré à partir des spectres d'émission / 81/. La mesure des intensités d'ions N^+ et N_2^+ formés par transfert de charge, jointe à l'étude du spectre d'émission de l'état $C^2\Sigma_u^+$ a permis de conclure que cet état était principalement responsable de l'apparition de fragments N^+ /71/. L'importance relative et l'identification des différentes voies de sortie de la réaction de transfert de charge entre He^+ et N_2 ne sont pas encore connues précisément. L'effort le plus récent pour clarifier le sujet a été mené par Madame Gérard-Aïn dans sa thèse de doctorat d'Etat/ 82/.

I - EXPERIENCE

Nous introduisons dans la source d'ions l'hélium et l'azote gazeux de pureté N 55 que fournit l'Air Liquide. Les débits de chaque gaz sont réglés par une vanne de Hoke. Ils ont été calibrés par la mesure des variations de pression dans des récipients situés en amont de la source, sur une durée de 24 heures. Ils sont typiquement de 10^{-6} ℓ/s pour l'azote et 10^{-5} ℓ/s pour l'hélium. Une jauge mesure la pression dans la source d'ions portée à 5 000 ou 10 000 V. Pour contrôler les impuretés de la source et des gaz, nous examinons successivement le spectre de masse des ions formés par ionisation du gaz résiduel et après introduction de l'azote ou de l'hélium. Il est important de ne pas nettoyer la source avec des solvants chimiques qui s'adsorbent sur ses parois métalliques. Nous la nettoyons par projection de silice, utilisons des gants pour la manipuler et laissons le filament et donc la source dégazer durant les 24 heures précédant l'expérience. Les spectres de masse exempts d'impuretés que nous obtenons nous permettent d'affirmer l'absence de réaction chimique sur une impureté.

L'introduction d'une faible quantité d'azote moléculaire dans la source d'ions conduit essentiellement à la formation des ions N^+ et N_2^+ par impact électronique direct. L'énergie des électrons ionisant l'azote moléculaire au voisinage de l'anode a été fixée à 50 eV pour limiter la formation des états métastables de N_2^+ et des états excités de l'ion He^+. Pour cette énergie des électrons, la section efficace d'ionisation non dissociative de l'azote molé-



- a -

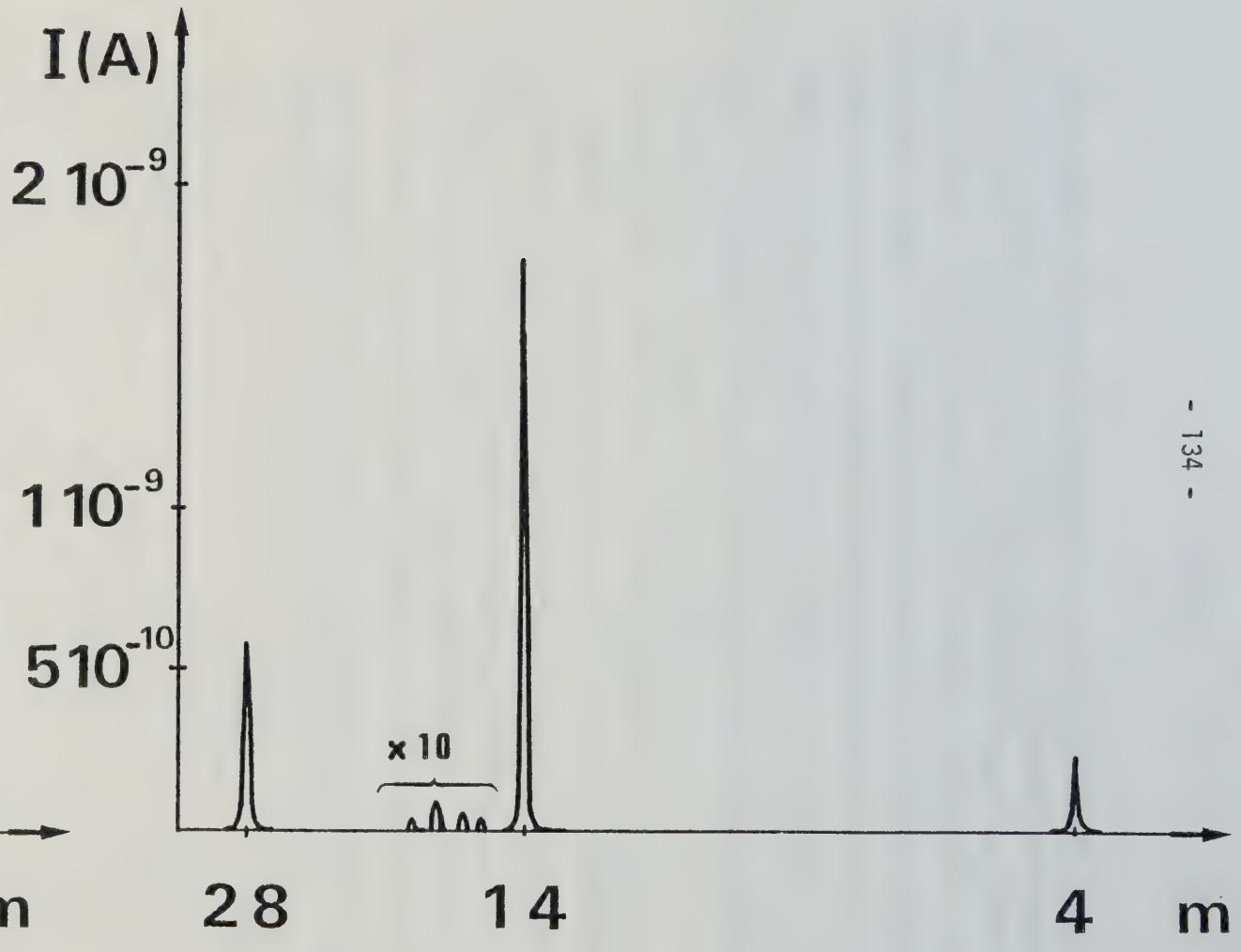


Figure 32 : Spéctre de masse des ions positifs formés dans la source à partir

a - d'azote seul

b - d'un mélange d'azote et d'hélium.

culaire est de 3 10^{-17} cm^2 /83/. Elle est sept fois plus intense que son ionisation dissociative. Le spectre de masse de la figure 32-a montre que l'intensité du courant d'ions N_2^+ est six fois plus élevée que celle du courant d'ions N^+. Ce léger désaccord tient à une transmission du filtre de Wien différente pour les ions N^+ et N_2^+ dont les vitesses sont dans le rapport $\sqrt{2}$. Il s'explique aussi par la différence des distributions d'énergie cinétique des ions N_2^+ et N^+ formés dans la source : l'impact électronique direct dissociatif sur N_2 forme des fragments N^+ discriminés en angle par l'anode. L'addition progressive d'hélium dans la source fait croître le courant d'ions N_2^+ d'au maximum 20% tandis que le courant d'ions N^+ est multiplié progressivement par un facteur qui tend vers 17 (spectre de masse b de la figure 32). L'augmentation de la pression d'hélium diminue la probabilité relative de l'azote à être ionisé directement par les électrons. A très forte pression d'hélium, si l'on admet à priori que le transfert de charge est le principal mécanisme de formation des ions N^+ et N_2^+, nous obtenons un rapport :

$$I(N^+) / I(N_2^+) = 3$$

(voir figure 32-b). Ce rapport, sensiblement plus élevé que celui obtenu par les précédents travaux, laisse supposer que nous formons préférentiellement des états prédissociés. Rappelons, pour exemple, que les niveaux v =3 et v = 4 de l'état $C^2\Sigma_u^+$ ont des rapports de branchement entre voies prédissociatives et radiatives de 10 et 18 respectivement / 81/. La valeur élevée du rapport des courants d'ions N^+ et N_2^+ peut aussi être due à une énergie de collision relative des réactants plus élevée dans le plasma de notre source que dans les tubes à décharge. Nous avons estimé cette énergie de collision à 0.6 eV en mesurant la dispersion en énergie des ions.

Les expériences décrites dans les paragraphes suivants utilisent des faisceaux d'ions d'une énergie cinétique de 5 keV. Le vide moyen dans l'appareil est de 3 10^{-7} torr. Lors de l'étude de la décomposition spontanée d'espèces métastables, nous avons adjoint un pompage différentiel à diffusion dans la chambre de localisation pour rendre négligeables les dissociations par collision sur un gaz résiduel.

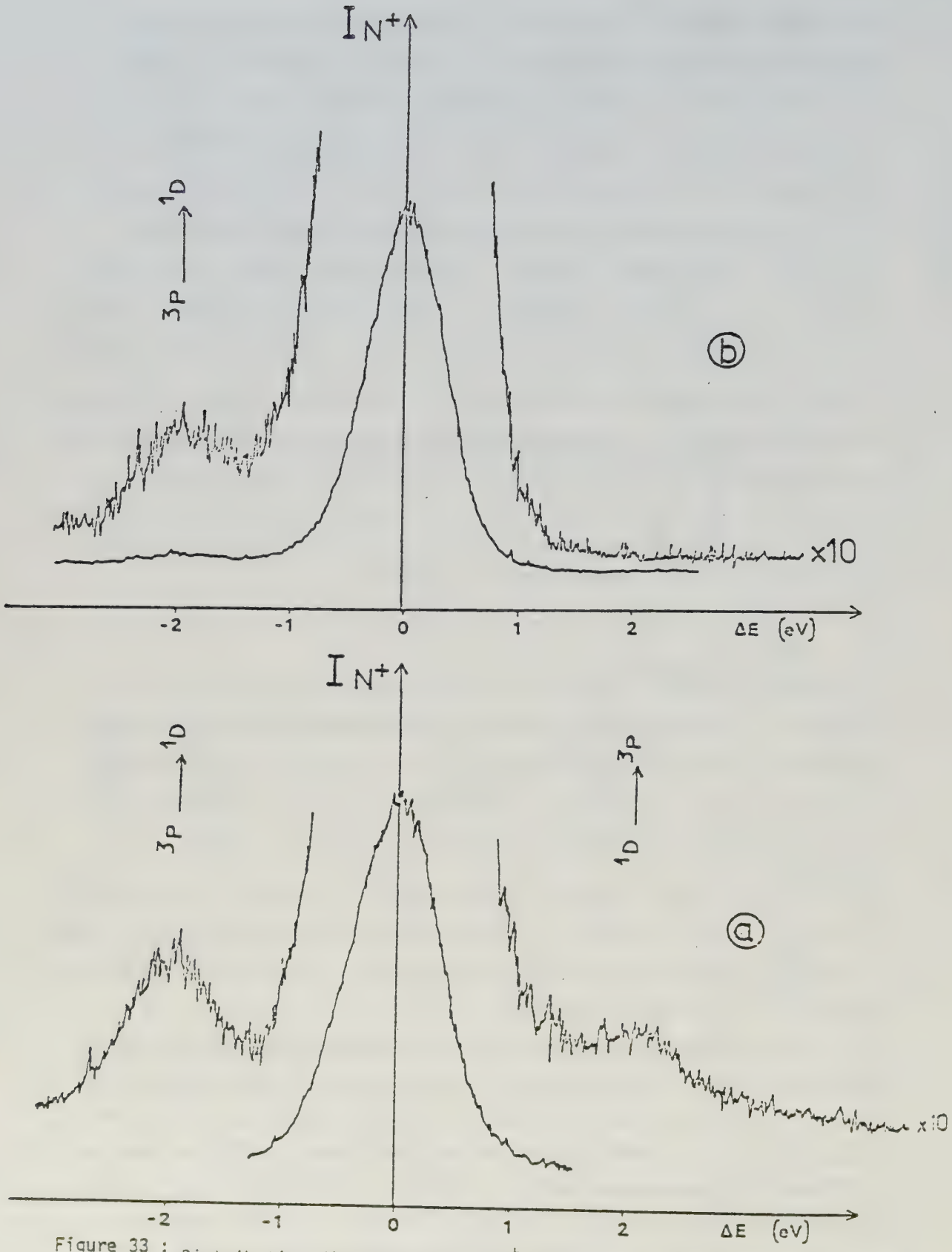


Figure 33 : Distribution d'énergie d'ions N^+ d'énergie 1400 eV diffusés sur une cible de xénon sous un angle de 0.8° quand a- de l'azote, b- un mélange d'azote et d'hélium est introduit dans la source. La disparition du pic superélastique $^1D \longrightarrow {}^3P$ montre l'efficacité du transfert de charge.

1 - Test de l'efficacité du transfert de charge.

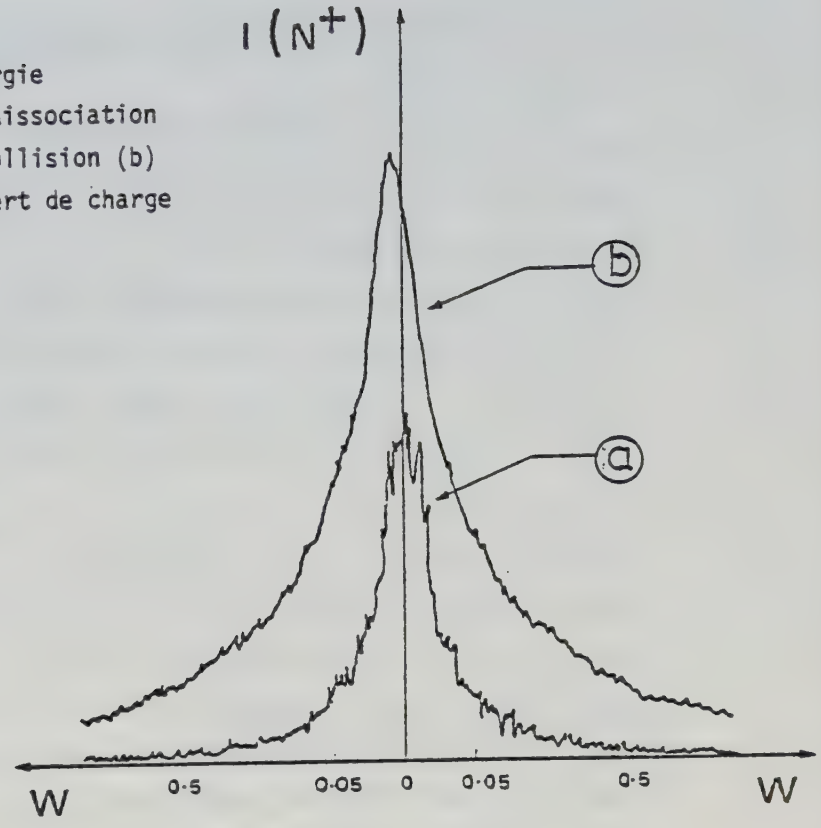
Nous venons de voir que l'addition d'hélium à l'azote moléculaire introduit dans la source se traduit par une importante variation du rapport des intensités des courants d'ions N^+ et N_2^+. L'augmentation de la pression d'azote pur dans cette même source s'accompagne d'une variation similaire mais nettement moins marquée. Cependant, puisque le transfert de charge ne peut produire que des ions N^+ dans l'état fondamental ^3P, nous devons pouvoir nous assurer de son efficacité par l'étude des états atomiques des ions N^+ formés.

Les expériences de diffusion, sur différentes cibles de gaz rares, d'ions N^+ formés par impact électronique ont permis à Moore /84/ de tester les règles de Wigner sur la conservation du spin électronique total lors de la collision (règles valables quand le couplage spin-orbite du système N^+ - gaz rare est faible). La contribution des différents états des ions N^+ a été estimée par Thielmann, Krutein et Barat /85/. Nous avons reproduit ces expériences. La figure 33-a montre en particulier le spectre de diffusion élastique sur une cible de xénon d'ions N^+ formés par impact électronique sur l'azote. L'énergie cinétique des ions N^+ est de 1400 eV et l'angle de diffusion de 0.8° . A droite du pic très intense de diffusion des ions N^+ dans l'état fondamental ^3P, on observe le pic de diffusion superélastique des ions N^+ dans l'état ^1D. L'addition d'hélium dans la source fait disparaître ce second pic (fig. 33 - b et cf. rapport de stage de D.E.A. de Elizabeth Richard) confirmant l'efficité du transfert de charge.

2 - Distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation spontanée de N_2^+

Après avoir formé un faisceau d'ions N_2^+ de 5 keV par transfert de charge à basse énergie entre l'azote moléculaire et l'ion He^+ nous avons réglé la différence de potentiel appliquée aux bornes du secteur électrostatique pour sélectionner les éventuels fragments d'énergie cinétique moitié soit 2 500 eV. Nous en avons détectés : à un faisceau parent d'ions N_2^+ d'intensité $5\ 10^{-10}$A correspond un taux de fragmentation de l'ordre de cent coups par seconde. La distribution d'énergie

Figure 34 : Distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation spontanée (a) et induite par collision (b) d'ions N_2^{+*} formés par transfert de charge ($He^+ + N_2 \longrightarrow N_2^{+*} + He$)



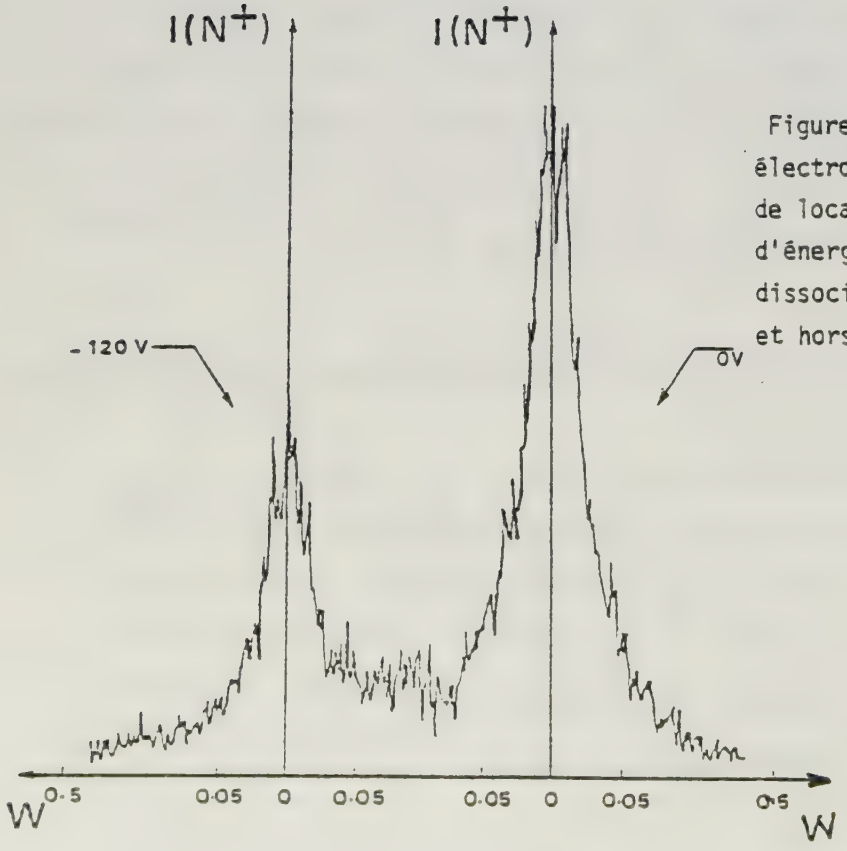


Figure 35 : L'application d'un potentiel électrostatique de - 120 V à la chambre de localisation sépare la distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation spontanée apparaissant dans et hors la chambre.

cinétique des fragments N^+ est fine, de largeur 0.02 eV. Elle est parfaitement centrée sur une énergie égale à la moitié de l'énergie cinétique des ions parents ce qui indique un processus de fragmentation sans perte d'énergie cinétique. Nous avons confirmé cette observation en superposant à cette distribution le spectre de diffusion élastique d'ions parents N^+, d'énergie 2 500 eV, sur un gaz rare. La précision de la mesure est de $\pm$ 1 eV. La figure 34 montre la distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ en l'absence de gaz cible (a) et celle obtenue après introduction d'un gaz rare dans la chambre de collision (b). Cette dernière est 100 fois plus intense que la précédente alors que la pression dans la chambre de collision a crû d'un facteur 5000. La distribution induite par collision (b) est décalée de 4 eV vers les faibles énergies : le faisceau d'ions N_2^+ perd donc lors de la collision une énergie cinétique de 3 eV. La figure 35 représente les distributions d'énergie cinétique des fragments se dissociant à l'intérieur et à l'extérieur de la chambre de localisation en l'absence de gaz cible.

Une première interprétation serait que la réaction de transfert de charge dans la source d'ions forme les états moléculaires de N_2^+ situés légérement en dessous de la limite de dissociation $N^+(^3P) + N(^4S^o)$. Ces états se dissocieraient par transition vibrationnelle avec une très forte section efficace sur le gaz résiduel. Cette section efficace serait suffisamment élevée (de l'ordre de $10^{-16} cm^2$) pour que la transition soit très vite saturée. Nous avons pû rejeter cette hypothèse car une très légère augmentation de la pression de gaz dans la chambre ne s'accompagne pas d'une croissance sensible du signal de métastables . D'autre part, cette interprétation entrainerait l'apparition des ions fragments essentiellement à l'entrée du système de discrimination angulaire où l'angle de collection est le plus faible. Le signal de fragmentation pourraît être plus faible (ou tout au moins équivalent) à l'extérieur qu'à l'intérieur de la chambre de localisation, ce qui est en complet désaccord avec le spectre de la figure 35. On sait que la dissociation vibrationnelle s'accompagne d'une diffusion du faisceau parent /86/. Or la distribution angulaire des fragments N^+ est très centrée sur 0° et dès que l'on s'écarte de l'angle θ défini par :

$$\theta \simeq \frac{u}{v} \simeq \sqrt{\frac{m_B\, W}{m_A\, E}}$$

soit de $2\ 10^{-3}$ rd, on n'observe plus de signal. Le spectre que nous observons ne peut s'expliquer que par la dissociation spontanée d'un

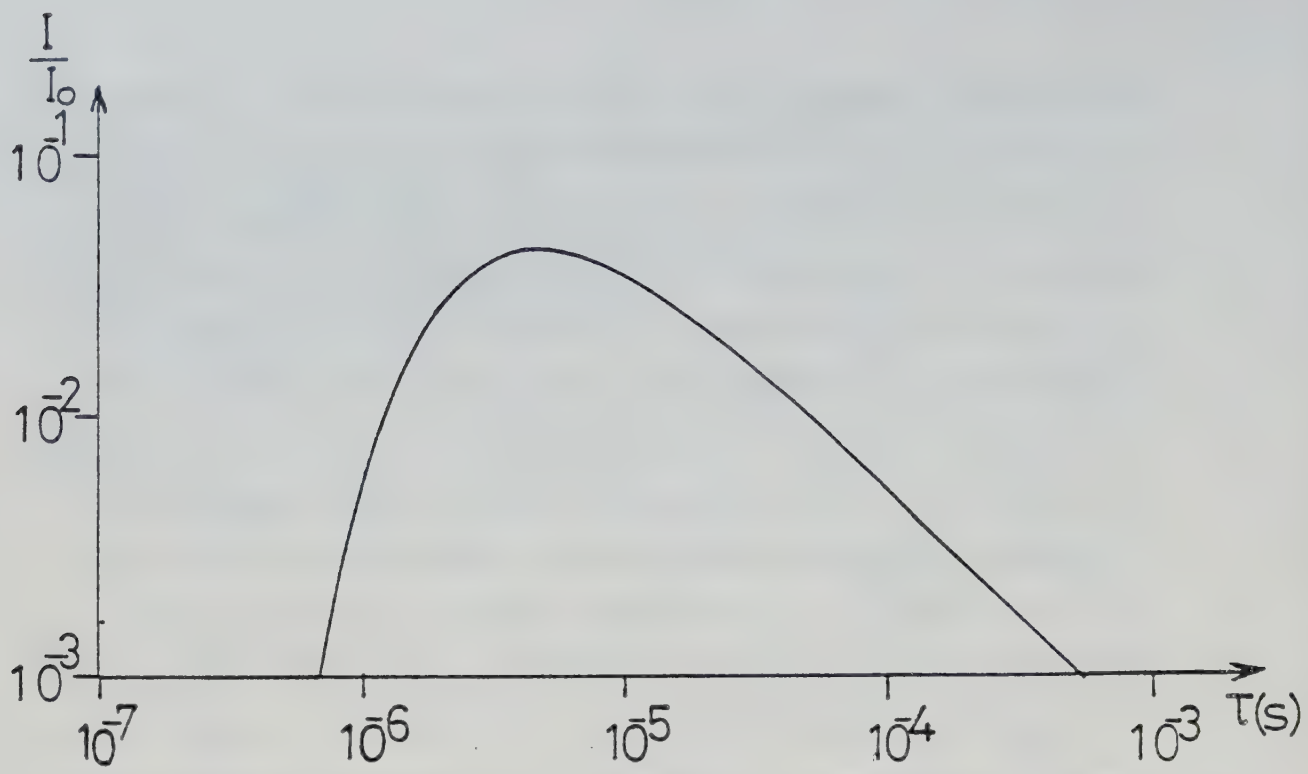


Figure 36 : Probabilité de détection dans la chambre de localisation des fragments N^+ d'ions N_2^+ (t_o = 4.4 10^{-6} s, Δt = 5.34 10^{-7} s) en fonction de leur durée de vie.

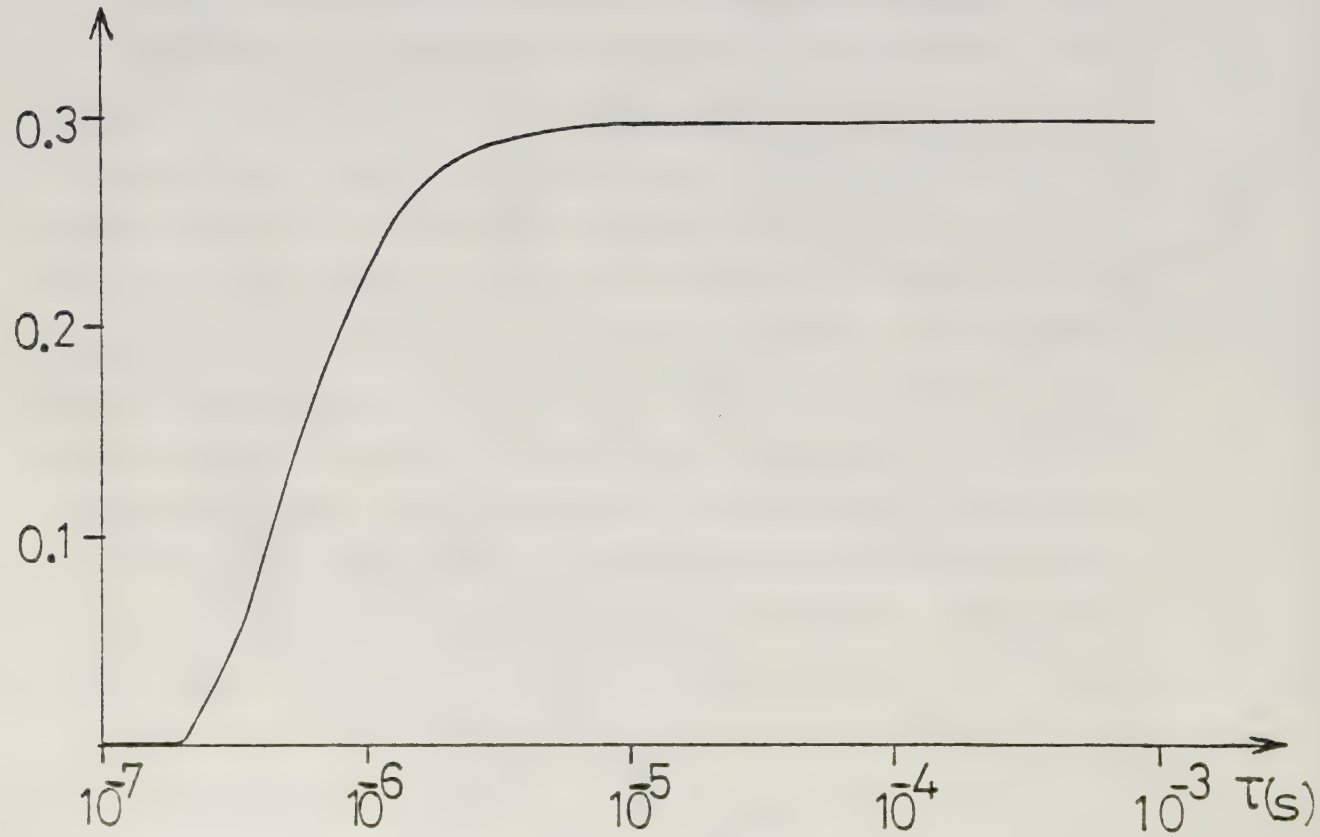


Figure 37 : Evolution du rapport des probabilité de détection des ions fragments dans et hors la chambre de localisation en fonction de leur durée de vie.

état métastable de N_2^+ formé par transfert de charge et libérant isotropiquement deux fragments $N^+(^3P)$ et $N\ (^4S)$. On doit remarquer qu'une telle transition n'a pû être mise en évidence que grâce à une certaine perfection du système de discrimination angulaire qui définit l'angle entre les directions de vol des faisceaux parents et fragments avec une précision meilleure que 10^{-5} rd. Evidemment, nous avions vérifié qu'en introduisant de l'azote pur dans la source nous n'observons aucun signal de dissociation spontanée. Cette absence de métastables "purs" de l'ion N_2^+ est discutée en fin de chapitre.

3 - Durée de vie et peuplement de l'état métastable

Nous avons tracé sur la figure 36 la courbe de probabilité de détection dans la chambre de localisation des fragments N^+ d'ions N_2^+ en fonction de leur durée de vie (voir l'expression 6). Le temps de vol t_o des ions N_2^+ de la source au centre de la chambre de localisation est de $4.4\ 10^{-6}$ s et leur temps de traversée de cette chambre, Δt, de $5.34\ 10^{-7}$ s. La probabilité de détection est optimum si la durée de vie des ions est de $5\ 10^{-6}$ s et décroît moins que d'un facteur 10 dans l'intervalle $\left[10^{-6}\ s,\ 10^{-4}\ s\right]$. Cet intervalle donne l'ordre de grandeur de la durée de vie de l'état métastable observé. La figure 37 montre l'évolution du rapport des probabilités de détection des fragments N^+ dans et hors de la chambre de localisation avec la durée de vie τ. Un faisceau parent de courte durée de vie est entièrement prédissocié quand il atteint la chambre de localisation. Dans le cas de longues durées de vie, le rapport de fragmentation (relation 19) tend asymptotiquement vers une valeur qui ne dépend que de la géométrie du système de discrimination angulaire (0.3 dans nos conditions expérimentales). La figure 35 qui donne les distributions d'énergie cinétique des fragments dans et hors de la chambre de localisation montre à l'évidence que la durée de vie de l'état que l'on observe est supérieure à 10^{-6} s.

En admettant pour durée de vie de l'état métastable observé la durée de vie la plus probable, soit $5\ 10^{-6}$ s, on atteindrait une probabilité de fragmentation de cet état dans la chambre de 5%. Les fragments, éjectés avec une énergie cinétique W presque nulle dans le référentiel du centre de masse, sont peu sélectionnés par le système de discrimination angulaire. Par contre, la fente d'entrée du secteur électrostatique, de largeur 0.01 mm, vingt fois plus faible que le diamètre du faisceau incident, ne laisse pénétrer dans cet analyseur

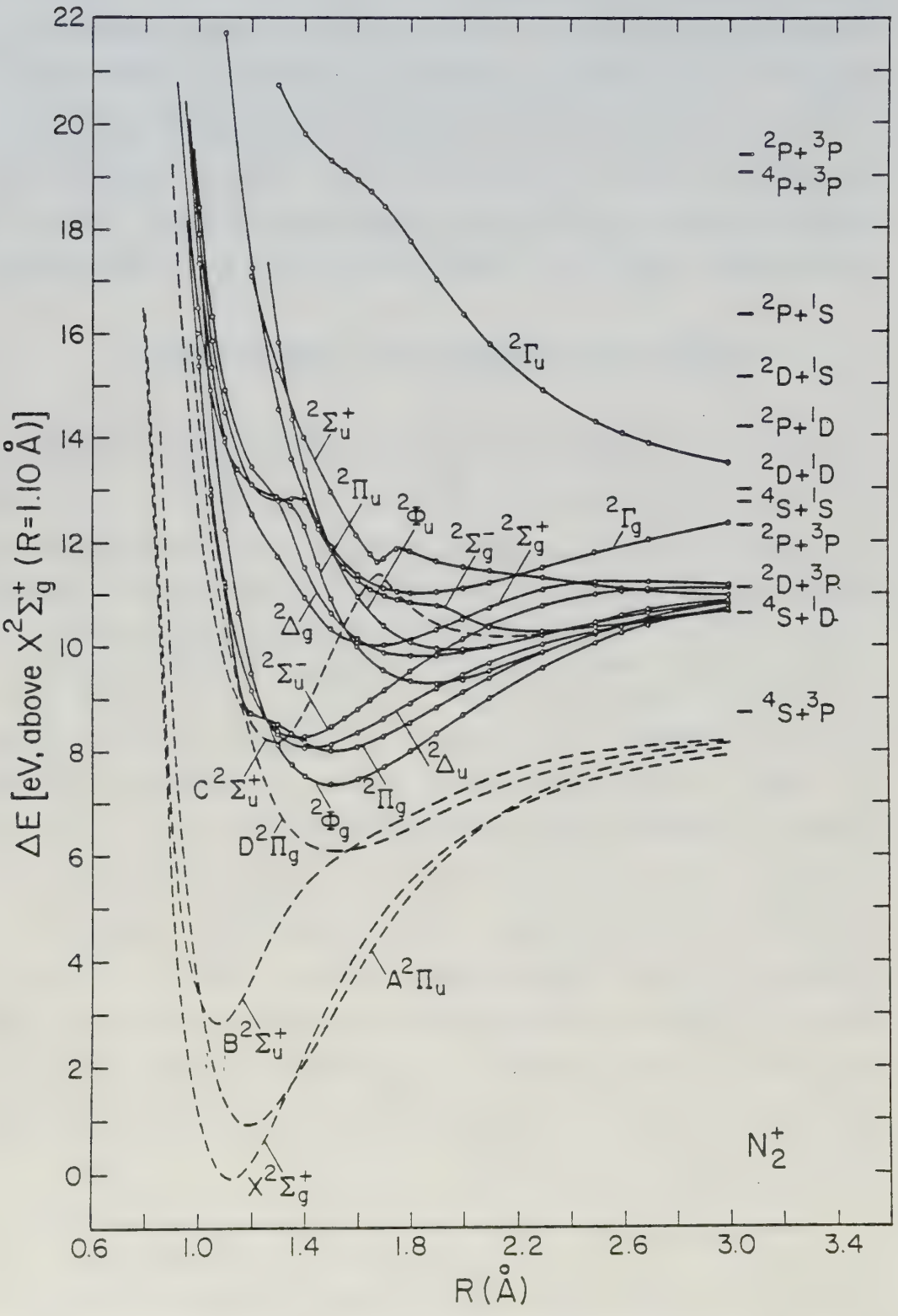


Figure 38: Courbes de potentiel des états doublets de N_2^+ calculées par Cartwright /88/

que 5% des fragments. L'analyse en énergie crée une nouvelle perte de 10% de l'intensité du faisceau fragment. Nous détectons 400 fragments par seconde qui correspondent environ à $2\ 10^6$ ions métastables extraits de la source par seconde avec des vitesses initiales telles qu'ils peuvent pénétrer dans la chambre de localisation. L'intensité du courant total d'ions N_2^+ est de $4\ 10^{-10}$A dans cette chambre. Les ions métastables observés constituent donc 0.05% des ions N_2^{+*} formés par transfert de charge dans la source d'ions. Cette valeur est une limite inférieure du peuplement total de l'état métastable puisque nous ne détectons que les niveaux de vibration de durée de vie comprise dans la fenêtre d'observation expérimentale et que nous ne tenons pas compte de la compétition avec la désactivation radiative. De plus, d'éventuels niveaux de vibration situés en dessous de la limite de dissociation doivent se désactiver par voie optique.

II - EXAMEN DES ETATS MOLECULAIRES POUVANT ENERGETIQUEMENT CORRESPONDRE A L'ETAT METASTABLE OBSERVE.

L'ion moléculaire N_2^+ a été l'un des plus étudiés en raison de son importance pour la compréhension des propriétés de l'atmosphère terrestre. L'état fondamental $X^2\Sigma_g^+$ et quatre états excités $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$, $C^2\Sigma_u^+$ et $D^2\Pi_g$ ont été découverts par spectroscopie optique. Gilmore /87/ en a déduit leurs courbes de potentiel. Il a aussi déterminé théoriquement les courbes de potentiel des états quartets, sextets et de quelques autres états doublets. Les courbes de potentiel des états quartets ont, d'après les calculs plus précis d'Anderson et Thulstrup, des positions énergétiques plus basses et des distances internucléaires plus élevées que celles obtenues par Gilmore. Cartwright et Dunning /88/ ont calculé les courbes de potentiel de tous les états doublets reliés aux six premières limites de dissociation de N_2^+ par une méthode d'interaction de configurations incluant jusqu'à 280 configurations; quelques-uns de ces états sont reportés sur la figure 38. Ces calculs sont justifiés par neuf expériences (références incluses dans /88/) indiquant la présence d'états non identifiés situés entre 20 et 30 eV au dessus de l'état fondamental de l'azote moléculaire. Collins, Cartwright et Wadt /89/ se sont attachés aux états doublets

X, A, B, C et D et quartets $^4\Pi_g$, $^4\Sigma_u^+$ pour en déterminer lescourbes de potentiel à partir de 3000 configurations. Ils désirent étendre cette investigation à d'autres états. Leurs calculs des durées de vie radiatives des états A, B, C, D à partir de courbes de potentiel R.K.R. /90/ et de celle de l'état $^4\Pi_g$ sont en excellent accord avec les valeurs expérimentales. Ces efforts justifient un essai d'interprétation de l'état métastable que nous observons.

1 - Spin et symétrie des états électroniques de N_2^+ formés par transfert de charge

Le spin de l'ion He^+ est 1/2, le spin de l'azote moléculaire est nul ; le spin total des réactants He^+ et N_2 est donc 1/2. Aucune règle générale sur la conservation du spin électronique total lors d'une réaction de transfert de charge n'a encore été dégagée bien qu'aucune expérience n'ait mis en évidence de modification de ce spin. La formation d'états métastables doublets de N_2^+ est la plus probable puisque le spin de l'hélium est nul. Nous nous attendions à observer des niveaux vibrationnels de position comprise entre 24. 53eV (position de la première limite de dissociation $N^+(^3P)$ + $N(^4S^o)$) et 24.580 eV (énergie de recombinaison de l'ion He^+). L'énergie cinétique des fragments observés est bien inférieure à 0.05 eV. Les niveaux vibrationnels des cinq états doublets /88/:

$$^2\Pi_g(2)\ ,\ ^2\Delta_u(1),\ ^2\Sigma_u^-(1),\ C^2\Sigma_u(2),\ ^2\Phi_g(1)$$

pourraient énergétiquement correspondre à notre observation.

La réaction de transfert de charge entre l'azote moléculaire et l'ion He^+ ayant bien lieu à basse énergie, le caractère de symétrie de la fonction d'onde électronique du système triatomique (N_2,He) par rapport au plan contenant les trois atomes N, N et He ne change pas au cours de la collision. On connaît l'état électronique des réactants:

$^1\Sigma_g^+$ pour N_2, état symétrique par rapport à tout plan contenant l'axe internucléaire ;

^2S pour He^+ , état symétrique dans toute réflexion par rapport au noyau d'hélium.

Le système triatomique N_2He^+ possède un seul plan de symétrie σ qui contient les trois atomes N, N et He . Il appartient au groupe de symétrie C_s qui n'a que deux représentations irréductibles, l'une A' symétrique, l'autre A" antisymétrique dans la réflexion par rapport au plan σ. Le système triatomique N_2He^+ formé à partir de N_2 ($^1\Sigma_g^+$) et He^+ (^2S) a une fonction d'onde électronique symétrique par rapport au plan σ qui est donc la représentation A' du groupe C_s. On en déduit que la fonction d'onde électronique du système N_2^{+*}+ He doit aussi être la représentation irréductible A' du groupe C_s. L'hélium étant dans l'état ^1S , les états électroniques de N_2^+ formés dans la collision sont ceux traduits dans le groupe de symétrie C_s par la représentation A'. L'un des plans de symétrie de l'ion moléculaire N_2^+ devient plan de symétrie de la molécule triatomique N_2He^+. Les états électroniques de N_2^+ pouvant être formés dans la collision :

$$N_2\,(^1\Sigma_g^+) + He^+(^2S_g) \longrightarrow N_2^{+*}(?) + He\,(^1S)$$

sont les états $^2\Sigma_g^+$, $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$2, $^2\Delta_g$, $^2\Delta_u$, $^2\Phi_g$, $^2\Phi_u$, $^2\Gamma_g$, $^2\Gamma_u$ / 91/. On élimine ainsi l'observation des niveaux vibrationnels de l'états $^2\Sigma_u^-$. L'étude tant expérimentale que théorique des désactivations radiatives et prédissociatives de l'état $C^2\Sigma_u^+$ a été approfondie par de nombreux auteurs (références incluses dans /92/) et nous n'en rappellerons les résultats que dans le paragraphe III.

2 - Durée de vie radiative des états $^2\Pi_g(2)$, $^2\Delta_u(1)$ et $^2\Phi_g(1)$

Nous avons mesuré expérimentalement une durée de vie de l'état métastable prédissociatif observé dans l'intervalle $\{10^{-6}s, 10^{-4}s\}$, la durée de vie la plus probable étant $5\ 10^{-6}$s. Cette durée de vie τ englobe les désexcitations par radiation et prédissociation de l'état métastable:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{pred}}$$

Les quantités τ_{rad} et τ_{pred}, inversement proportionnelles aux probabilités de désexcitation radiative et prédissociative, sont appelées durée de vie de radiation et de prédissociation de l'état. Nous allons d'abord nous intéresser à l'ordre de grandeur des durées de vie radiatives des états $^2\Pi_g(2)$, $^2\Delta_u(1)$ et $^2\Phi_g(1)$ par rapport au temps de vol des ions de la source à la chambre de localisation, soit $5\ 10^{-6}$s, pour déterminer si nous pouvons observer des fragments de prédissociation de ces états (voir annexe 3).

Durée de vie radiative de l'état $^2\Delta_u$

La désexcitation radiative la plus intense de l'état $^2\Delta_u$ s'effectue vers l'état $D^2\Pi_g$ par transition dipolaire électrique avec le changement de configuration $1\pi_u \longrightarrow 3\sigma_g$. On peut estimer la durée de vie radiative de l'état $^2\Delta_u$ en la comparant à celles des transitions mettant en jeu le même changement de configuration:

$$A^2\Pi_u \longrightarrow X^2\Sigma_g^+ \text{ , } D^2\Pi_g \longrightarrow B^2\Sigma_u^+ \text{ et}$$

$$^4\Pi_g \longrightarrow {}^4\Sigma_u^+ .$$

Les durées de vie radiatives des différents niveaux vibrationnels des états A,D et $^4\Pi_g$ sont comprises entre 17 et 9 µs, 424 et 94 µs, 246 et 153 µs /93/, /89/. La différence énergétique entre l'état $^2\Delta_u$ et l'état $D^2\Pi_g$ est supérieure à celle qui sépare les bas niveaux vibrationnels de l'état $A^2\Pi_u$ de ceux de l'état $X^2\Sigma_g^+$. Par contre le recouvrement Franck-Condon entre les niveaux vibrationnels des états $^2\Delta_u$ et $D^2\Pi_g$ est certainement plus fort que celui des états $D^2\Pi_g$ et $B^2\Sigma_u^+$ de distances internucléaires d'équilibre très différentes. La durée de vie de désexcitation radiative de l'état $^2\Delta_u$ est probablement comprise entre 1µ s et 100 µs, en accord avec l'estimation faite par Cartwright et Dunning /88/.

Durée de vie radiative de l'état $^2\Pi_g$

L'état $^2\Pi_g(2)$ radie par transition dipolaire électrique vers les états $A^2\Pi_u$ et $B^2\Sigma_u^+$. La transition à priori la plus rapide s'effectue vers l'état $A^2\Pi_u$ car elle correspond au changement de configuration $1\pi_g - 1\pi_u$. Le même changement de configuration a lieu lors des transitions $B^2\Sigma_u \longrightarrow X^2\Sigma_g^+$ et $D^2\Pi_g \longrightarrow A^2\Pi_u$. Les durées de vie radiatives des états B et D sont de 5 5 10^{-8}s et 3 10^{-7} s/ 93,89/. Le rapport 5 entre ces deux durées de vie s'explique par des écarts énergétiques différents et par un recouvrement Franck-Condon moins bon pour la transition $D^2\Pi_g \longrightarrow A^2\Pi_u$. L'état $^2\Pi_g(2)$ a sensiblement les mêmes constantes spectroscopiques que l'état $D^2\Pi_g$. Son recouvrement Franck-Condon avec l'état $A^2\Pi_u$ sera du même ordre de grandeur. La distance énergétique entre les niveaux vibrationnels de l'état $^2\Pi_g(2)$ positionnés au voisinage de la première limite de dissociation et ceux de l'état A est 1.4 fois plus grande que celle entre les premiers niveaux vibrationnels des états D et A. La durée de vie radiative

de l'état $^2\Pi_g$ (2) doit être 3 fois plus courte que celle de l'état D soit d'environ 10^{-7}s. Cet état ne semble donc pas être celui que nous observons à moins d'un allongement de sa durée de vie par annulation fortuite du moment de transition électronique.

La configuration électronique de l'état $^2\Pi_g(2)$ est $(1\pi_u)^2(1\pi_g)$. A partir du coeur $(1\pi_u)^2$ on peut construire les états électroniques $^3\Sigma^-$, $^1\Delta$ et $^1\Sigma^+$. L'état $^2\Pi_g(2)$ s'écrit donc suivant la combinaison linéaire :

$$^2\Pi_g(2) = a(2)\ ^2\Pi_g(^3\Sigma^-, 1\pi_g) + b(2)\ ^2\Pi_g(^1\Delta, ^1\Pi_g) + c(2)\ ^2\Pi g\ (^1\Sigma^+, 1\pi_g)$$

Les états $^2\Pi_g(^3\Sigma^-, 1\pi_g)$, $^2\Pi_g(^1\Delta, 1\pi_g)$ et $^2\Pi_g(^1\Sigma^+, 1\pi_g)$ se développent sur les déterminants :

$$A = |1\bar{u} - 1\ u\ 1\ g\ |$$

$$B = |1u - 1\ \bar{u}\ 1\ g\ |$$

$$C = |1u - 1\ u\ 1\ \bar{g}\ |$$

$$D = |1u\ \ 1\ \bar{u} - 1\ g|$$

(voir la référence 94 pour les notations).

$$^2\Pi_g\ (^3\Sigma^-, 1\pi_g\ ) = \frac{1}{\sqrt{6}}\ (2\ C - A - B)$$

$$^2\Pi_g(^1\Delta, 1\pi_g) = D$$

$$^2\Pi_g(^1\Sigma, 1\pi_g) = \frac{1}{\sqrt{2}}\ (\ A - B)$$

L'état $A^2\Pi_u$ a pour configuration $(1\pi_u)^3$. Le déterminant de plus grande valeur de Ω s'écrit :

$$E = |\ 1\ u\ \ 1\ \bar{u}\ \ - 1\ u|$$

L'opérateur moment dipolaire électrique M est monoélectrique, couple des états de parités différentes et n'agit pas sur le spin, il ne couple donc pas B et E. Son élément de matrice entre les états $^2\Pi_g(2)$ et $A^2\Pi_u$

s'écrit :

$$< {}^2\Pi_g(2)| M | A^2\Pi_u >=$$

$$\left(\frac{c(2)}{\sqrt{2}} - \frac{a(2)}{6}\right) < A|M|E > + \frac{2a(2)}{\sqrt{6}} <C|M|E> + b(2)< D|M|E>$$

Il ne nous a pas été possible dans le cadre de cette thèse, de poursuivre ce calcul.

Durée de vie radiative de l'état $^2\phi_g$

L'état $^2\phi_g$ ne peut se désactiver par transition dipolaire électrique directe que vers l'état $^2\Delta_u$. La transition, du type $3\sigma_g - 1\pi_u$, a aussi lieu lors de la désactivation radiative de l'état $A^2\Pi_u$ vers l' état $X^2\Sigma_g^+$. La durée de vie de l'état $A^2\Pi_u$ est de 15 µs /93,89/. L'écart énergétique très faible entre les niveaux vibrationnels des états $^2\phi_g$ et $^2\Delta_u$ rend la durée de vie de désexcitation de l'état $^2\Phi_g$ ver l'état $^2\Delta_u$ de l'ordre de 10^{-4}s. L'état $^2\Phi_u$ ne peut être couplé aux états $^2\Sigma_g$ et $^2\Pi_g$ par une perturbation homogène /95/ à cause de la valeur élevée de son nombre quantique $\Omega(\Omega = \Lambda + \Sigma)$. Il peut être couplé à l'état $^4\Pi_g$ par couplage spin-spin mais sa durée de vie de désexcitation correspondante est supérieure à la durée de vie de l'état $^4\Pi_g$ soit 200 µs/89 /. L'éloignement des courbes de potentiel des états $^2\Phi_g$ et $^6\Pi_g$ évite d'envisager le processus de désexcitation radiative de l'état $^2\Phi_g$ par couplage spin-spin avec l'état $^6\Pi_g$. La durée de vie radiative de l'état $^2\Phi_g$ peut être estimée à 10^{-4}s.

3 - Durée de vie de prédissociation des états $^2\Pi_g(2)$, $^2\Delta_u(1)$ et $^2\Phi_g(1)$.

Les états électroniques d'une molécule diatomique sont les fonctions propres du hamiltonien Born-Oppenheimer de la molécule obtenu en supposant les noyaux fixes et en négligeant le spin des électrons. Les termes négligés constituent un hamiltonien perturbateur par lequel peuvent être couplés les états électroniques. Quand la perturbation couple un état discret à un continuum de dissociation, la molécule se prédissocie.

La molécule qui se prédissocie consitue un système isolé auquel sont applicables les lois très générales de conservation du moment

cinétique total et de la parité. Le moment cinétique total des molécules n'apparaît pas directement dans l'écriture de leurs états électroniques qui sont classés suivant la projection Λ du moment cinétique des électrons sur l'axe internucléaire. L'opérateur parité change le signe des coordonnées des noyaux et des électrons. La conservation de la parité entraîne, pour les molécules homonucléaires, (i) la conservation du caractère u ou g des états moléculaires électroniques (ii) la conservation du caractère symétrique ou antisymétrique de la fonction propre totale vis à vis de la permutation des noyaux. Outre ces lois de conservation très générales la symétrie du hamiltonien perturbateur responsable de la prédissociation, son caractère mono ou biélectronique créent des règles de sélection qui portent sur :

- les variations possibles des nombres quantiques Λ (projection du moment cinétique des électrons sur l'axe internucléaire), S (spin total des électrons) Σ (projection du spin total des électrons sur l'axe internucléaire) et Ω (somme de Λ et Σ) ;

- le nombre de spin-orbitales modifiées.

Ces règles sont détaillées dans un article de Madame Lefebvre-Brion/95/ et apparaissent dans les tableaux 19, 20 et 21 qui regroupent les mécanismes de prédissociation possibles des états $^2\Pi_g(2)$, $^2\Phi_g(1)$ et $^2\Delta_u(1)$.

La probabilité de transition Γ_{pred} d'un niveau initial i discret vers un continuum f est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{pred} = 2\pi |\langle \Psi_f | H | \Psi_i \rangle|^2 \rho(E)$$

où H est le hamiltonien perturbateur ;

Ψ_i et Ψ_f sont les fonctions d'onde de l'état initial discret et du continuum de l'état final ;

$\rho(E)$ est la densité d'état du continuum (voir annexe 2).

La fonction d'onde de la molécule se factorise en une partie vibrationnelle X_i ou X_p et une partie électronique ϕ_i ou ϕ_f. Si le hamiltonien perturbateur varie peu avec la distance internucléaire, la probabilité de prédissociation s'écrit :

Etat	nombres quantiques				configuration électronique				
	Λ	S	Σ	Ω	$1\pi_u$	$3\sigma_g$	$1\pi_u$	$3\sigma_u$	$2\sigma_u$
$X^2\Sigma_g^+$	0	1/2	$\pm$ 1/2	1/2	4	1	0	0	2
$A^2\Pi_u$	1	1/2	$\pm$ 1/2	1/2, 3/2	3	2	0	0	2
$B^2\Sigma_u$	0	1/2	$\pm$ 1/2	1/2	4	2	0	0	1
					3	1	1	0	2
$D^2\Pi_g$	1	1/2	$\pm$ 1/2	1/2,3/2	2	2	1	0	2
					4	0	1	0	2
$^4\Sigma_u^+$	0	3/2	$\pm$ 3/2,$\pm$1/2	1/2,3/2	3	1	1	0	2
$^4\Sigma_g^+$	0	3/2	"	1/2,3/2	2	1	2	0	2
$^4\Pi_u$	1	3/2	"	1/2,3/2,5/2	1	2	2	0	2
					3	0	2	0	2
$^4\Pi_g$	1	3/2	"	1/2,3/2,5/2	2	2	1	0	2
$^6\Sigma_u^+$	0	5/2	$\pm$5/2,$\pm$3/2, $\pm$ 1/2	1/2,3/2,5/2					
$^6\Sigma_g^+$	0	5/2	"	1/2,3/2,5/2					
$^6\Pi_u$	1	5/2	"	1/2,3/2,5/2, 7/2					
$^6\Pi_g$	1	5/2	"	1/2,3/2,5/2 7/2					

Tableau 18 : Nombresquantiques et configurations électroniques des états prédissociants

$$\Gamma_{pred} = 2\pi |\langle Xi\ |X_f\rangle|^2\ \ |\langle \phi_i|H|\phi_g\rangle|^2\ \ \rho(E)$$

La durée de vie associée est

$$\tau_{pred} = \frac{\hbar}{\Gamma_{pred}}$$

Soit : $$\tau_{pred}(s) = \frac{5.\ 10^{-12}}{\Gamma_{pred}(cm^{-1})}$$

Nous devons, pour identifier l'état métastable que nous avons observé, envisager la prédissociation électronique des états $^2\Pi_g(2)$ $^2\Delta_u(1)$ et $^2\Phi_g(1)$ par l'un des douze états reliés à la première limite de dissociation $N(^4S^o) + N^+(^3P)$:

$$X^2\Sigma_g^+\ ,\ A^2\Pi_u\ ,\ B^2\Sigma_u^+\ ,\ D^2\Pi_g$$

$$^{4,6}\Sigma_g^+\ ,\ \ ^{4,6}\Pi_u,\ \ ^{4,6}\Sigma_u^+\ ,\ \ ^{4,6}\Pi_g$$

Les nombres quantiques de ces états prédissociants sont rappelés dans le tableau 18. Les mécanismes possibles de prédissociation des états $^2\Delta_u(1)$, $^2\Pi_g(2)$ et $^2\Phi_g(1)$ sont donnés dans les tableaux 19,20 et 21. Ils ne sont traités que de façon descriptive puisqu'ils font intervenir des éléments de couplage très sensibles aux courbes de potentiel. Ces dernières étant mal connues, tout calcul complet se révèle illusoire. Rappelons, à titre d'exemple, qu'en recherchant le mécanisme de prédissociation de l'état $C^2\Sigma_u^+$, Fiquet-Fayard et Tellinghuisen /96/ obtenaient des recouvrements Franck-Condon "modifiés" $|\langle \varepsilon\ |\ \partial/\partial R|v'\rangle|^2$ différants de quatre ordre de grandeur car l'un utilisait un potentiel de Morse et l'autre une courbe de potentiel R.K.R. pour décrire l'état B prédissociant. Tellinghuisen et Albritton /96/ ont d'autre part obtenu une variation de ce recouvrement d'un facteur 40 en déplaçant la position d'équilibre de la courbe de potentiel de l'état B de 1.08 Å à 1.075 Å soit 0,5%.

Nous avons choisi toutefois d'étudier la prédissociation de l'état $^2\Delta_u$ dont l'un des hamiltoniens perturbateurs est l'opérateur spin-orbite.

	ΔΛ	ΔS	ΔΣ	ΔΩ	type de couplage	état initial	état final	changement de configuration
prédissociations homogènes	- 1	0	1	0	spin-orbite	$^2\Delta_u(2,{}^1/_2,-{}^1/_2,{}^3/_2)$	$A^2\Pi_u(1,{}^1/_2,{}^1/_2,{}^3/_2)$	$1\pi_g - 3\sigma_g$ et $1\pi_g - 2\sigma_g$
	- 1	1	1	0	spin-orbite	$^2\Delta_u(2,{}^1/_2,\pm{}^1/_2,{}^{5/2}_{3/2})$	$^4\Pi_u(1,{}^3/_2,{}^{3/2\ 5/2}_{1/2\ 3/2})$	$3\sigma_g - 1\pi_g$
	"	"	"	"	spin - spin	"	"	$1\pi_u 1\pi_u - 1\pi_g 3\sigma_g$
						"	"	$1\pi_u 1\pi_u - 1\pi_g 2\sigma_g$
						"	"	$3\sigma_g 3\sigma_g - 1\pi_g 1\pi_g$
	-2	1	2	0	spin - orbite	"	$^4\Sigma^+_u(0,{}^3/_2,{}^{5/2\ 5/2}_{3/2\ 3/2})$	$3\sigma_g - 2\sigma_g$
	- 1	2	1	0	spin - orbite ou spin - spin	"	$^6\Pi_u(1,{}^5/_2,{}^{3/2\ 5/2}_{1/2\ 3/2})$	
	- 2	2	2	0	"	"	$^6\Sigma_u(0,{}^5/_2,{}^{5/2\ 5/2}_{3/2\ 3/2})$	
	- 1	0	1	0	rotationnel électronique	$^2\Delta_u(2,{}^1/_2,-{}^1/_2,{}^3/_2)$	$A^2\Pi_u(1,{}^1/_2,{}^1/_2,{}^3/_2)$	$1\pi_g - 3\sigma_g$ et $1\pi_g - 2\sigma_g$
Prédissociation hétérogène.	- 1	0	0	-1	découplage de ℓ	$^2\Delta_u(2,{}^1/_2,\pm{}^1/_2,{}^{5/2}_{3/2})$	$A^2\Pi_u(1,{}^1/_2,\pm{}^1/_2,{}^{3/2}_{5/2})$	$1\pi_g - 3\sigma_g$ et $1\pi_g - 2\sigma_g$

Tableau 19 : mécanismes de prédissociation directe de l'état $^2\Delta_u$ autorisés par les règles de sélection

$\Delta\Lambda$	ΔS	$\Delta\Sigma$	$\Delta\Omega$	Type de couplage	état initial	état final
-2	1	2	0	spin-spin	$^2\Phi_g(3,1/2,-1/2,5/2)$	$^4\Pi_g(1,3/2,3/2,5/2)$
-2	2	2	0	"	$^2\Phi_g(3,1/2,\overset{5/2}{\pm 1/2},7/2)$	$^6\Pi_g(1,5/2,\overset{3/2}{5/2},\overset{5/2}{7/2})$

Tableau 20: Mécanismes de prédissociation directe de l'état $^2\Phi_g$ autorisés par les règles de sélection.

$\Delta\Lambda$	ΔS	$\Delta\Sigma$	$\Delta\Omega$	Type de couplage	état initial	état final	changement de configuration
0	0	0	0	électrostatique	$^2\Pi_g(1,1/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	$D^2\Pi_g(1,1/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	$3\sigma_g 3\sigma_g - 1\pi_u 1\pi_u$
0	0	0	0	spin-spin	"	"	"
- 1	0	1	0	spin-spin	$^2\Pi_g(1,1/2,-1/2,1/2)$	$X^2\Sigma_g^+(0,1/2,1/2,1/2)$	$3\sigma_g 1\pi_g - 1\pi_u 1\pi_u$
0	1	0	0	spin-spin	$^2\Pi_g(1,1/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	$D^2\Pi_g(1,3/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	$3\sigma_g 3\sigma_g - 1\pi_u 1\pi_u$
- 1	1	1	0	spin-orbite	$^2\Pi_g(1,1/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	$^4\Sigma_g^+(0,3/2,{3/2 \atop 1/2},{3/2 \atop 1/2})$	$3\sigma_g - 1\pi_g$
0	2	0	0	spin-orbite ou spin-spin	$^2\Pi_g(1,1/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	$^6\Pi_g(1,5/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	
- 1	2	1	0	"	$^2\Pi_g(1,1/2,\pm 1/2,{3/2 \atop 1/2})$	$^6\Sigma_g^+(0,5/2,{3/2 \atop 1/2},{3/2 \atop 1/2})$	
- 1	0	1	0	rotationnel électrostatique.	$^2\Pi_g(1,1/2,-1/2,1/2)$	$X^2\Sigma_g^+(0,1/2,1/2,1/2)$	$3\sigma_g 1\pi_g - 1\pi_u 1\pi_u$

Tableau 21 : Mécanismes de prédissociation directe de l'état $^2\Pi_g(2)$ autorisés par les règles de sélection

L'opérateur de couplage spin-orbite résulte de l'interaction du champ ma-gnétique créé par la rotation des électrons autour des noyaux avec le moment magnétique des électrons porportionnel à leur spin. On peut montrer /95/ qu'il s'écrit de manière presque rigoureuse comme une somme de hamiltoniens monoélectroniques décrivant l'interaction de chaque électron i avec chaque noyau K :

$$H_{so} \simeq \sum_i \sum_k \zeta_k (r_{ik}) \vec{\ell}_{ik} \vec{s}_i$$

La configuration électronique de l'état $^2\Delta_u$ est $3\sigma_g (1\pi_u)^3 1\pi_g$. La composante $^2\Delta_u$(Λ=2, S =1/2,Σ= -1/2 ,Ω = 3/2) se développe donc sur les déterminants :

$$|1\pi_u^+ \ \overline{1\pi_u^+} \ 1\pi_u^- \ \overline{3\sigma_g} \ \overline{1\pi_g^+}|$$

$$|1\pi_u^+ \ \overline{1\pi_u^+} \ \overline{1\pi_u^-} \ \overline{3\sigma_g} \ 1\pi_g^+|$$

$$|1\pi_u^+ \ \overline{1\pi_u^+} \ \overline{1\pi_u^-} \ 3\sigma_g \ \overline{1\pi_g^+}|$$

(voir pour les notations la référence 94).

L'état $A^2\Pi_u$(Λ= 1, S = 1/2, Σ=1/2, Ω=3/2) de configuration $(1\pi_u)^3$ se développe sur le déterminant $|1\pi_u^+ \ \overline{1\pi_u^+} \ 1\pi_u^-|$. L'élément de matrice de l'opérateur spin-orbite entre les états $^2\Delta_u$ et $A^2\Pi_u$ précédemment définis est :

$$< {}^2\Delta_u(2,1/2,-1/2,3/2)| H_{so} | A^2\Pi_u(1,1/2,1/2,3/2) >$$

$$= < \overline{1\pi_g^+} | \sum_k \frac{1}{2} \zeta_k \ (\ell^+ s^- + \ell^- s^+) | 3\sigma_g >$$

$$= \frac{\sqrt{2}}{2} < \overline{1\pi_g^+} | \sum_k \frac{1}{2} \zeta_k | \overline{\pi^+} > S_{v_1 v_2}$$

La quantité $S_{v_1 v_2}$ est l'intégrale de recouvrement des fonctions d'onde vibrationnelles des états $^2\Delta_u$ et $A^2\Pi_u$. L'élément de matrice $< \overline{1\pi_g^+} | \sum_k \frac{1}{2} \zeta_k | \pi^+ >$ est la constante spin-orbite de l'atome N dans sa configuration π, notée a_π . Elle s'exprime en fonction de la constante spin-orbite de la molécule d'azote dans son état $A^2\Pi_u$. En effet :

$$<A^2\Pi_u(1,1/2,1/2,3/2) \mid H_{so} \mid A^2\Pi_u = \frac{A(A^2\Pi_u)}{2}$$

$$= < \pi \mid \sum_k \zeta_k \ell_z s_z \mid \pi > = -\frac{a_\pi}{2}$$

Ainsi : $a_\pi = - A(A^2\Pi_u)$.

L'élément de couplage spin-orbite entre les états $^2\Delta_u$ et $A^2\Pi_u$ est :

$$< {}^2\Delta_u(2,1/2,-1/2,3/2) \mid H_{so} \mid A^2\Pi_u(1,1/2,1/2,3/2) = \frac{\sqrt{2}}{2} A(A^2\Pi_u) S_{v_1 v_2}$$

La constante $A(A^2\Pi_u)$ est égale à -74 cm^{-1} / 93 /. On en déduit la durée de vie prédissociative de l'état $^2\Delta_u$ vis à vis de son couplage à l'état $A^2\Pi_u$:

$$\tau_{pred} = \frac{5.10^{-12}}{2\pi . \ 2/4 \ A^2(A^2\Pi u) S^2_{v_1 v_2}} = \frac{2.5 \ 10^{-16}}{S^2_{v_1 v_2}}$$

Si nous observons ce mécanisme de prédissociation , on obtient 7 10^{-6} cm comme ordre de grandeur du recouvrement Franck Condon des états $^2\Delta_u$ et $A^2\Pi_u$ dans leurs niveaux vibrationnels proches de la première limite de dissociation ; cette valeur a été calculée en admettant une durée de vie de prédissociation de 5 10^{-6} s qui est la durée de vie la plus probable vue par l'appareillage.

III - DISCUSSION

On pourrait penser que nous observons la prédissociation électronique de l'état $C^2\Sigma_u^+$ dans ses niveaux vibrationnels 3 et 4 rotationnellement excités. Les durées de vie de ces niveaux ont été déterminées par la mesure du rapport de branchement entre voies radiatives et prédissociatives et en supposant les durées de vie radiatives égales à celles des niveaux v = 1 et 2 qui ne sont pas prédissociés / 97 /. Elles sont de 9 10^{-9} s et 5 10^{-9} s, inférieures d'un facteur 100 à la fenêtre d'observation expérimentale. Si l'on supposait que la réaction de transfert de

charge dans la source d'ions forme essentiellement les niveaux v = 3 et 4 de l'état $C^2\Sigma_u^+$, on mesurerait un taux de fragmentation dans la chambre de localisation de 10^- coups par heure. Cette hypothèse est donc à rejeter.

L'état métastable radiatif non identifié observé par Govers et al /77/ a une durée de vie dans l'intervalle $\{3\ 10^{-6}s,\ 3\ 10^{-5}\ s\}$; il est compatible avec notre observation. Supposons que ce soit le même état. D'après Govers/77,82/il représente 20% de l'intensité du transfert de charge total. Le niveau vibrationnel de l'état que nous observons représente 0.01% du transfert de charge. En supposant que Govers / 77/ observe une dizaine de niveaux vibrationnels, on obtient pour rapport des durées de vie de radiation et de prédissociation :

$$\tau_{rad} / \tau_{pred} = 0.04$$

La durée de vie mesurée de l'état étant de $5\ 10^{-6}$ s, on obtient ses durées de vie radiative et prédissociative :

$$\tau_{rad} \approx 5\ 10^{-6}\ s$$

$$\tau_{pred} \sim 10^{-4} s$$

La prédissociation observée serait très interdite. Notre étude des durées de vie radiatives des états électroniques de N_2^+ formés par transfert de charge dans des niveaux électroniques proches de la première limite de dissociation $N^+(^3P) + N(^4S^o)$ a montré que deux des états radient avec une durée de vie dans l'intervalle $[10^{-7}s,\ 10^{-5}\ s]$: l'état $^2\Pi_g$ qui radie vers l'état $A^2\Pi_u$ et l'état $^2\Delta_u$ qui radie vers l'état $D^2\Pi_g$ .Govers et Gérard/77,82/ avaient envisagé la désactivation de l'état $^2\Pi_g$ en s'appuyant sur l'énergie des photons de désactivation.

Mais , tant pour les résultats de spectroscopie optique que pour ceux de spectroscopie de translation, le choix subsiste entre l'observation de l'un des trois états électroniques : $^2\Pi_g(2)$, $^2\Delta_u$, $^2\Phi_g$. On peut s'aider des états prédissociés observés par Fournier, Govers, Van de Runstraat, Schopman et Los / 98/ en les supposant corrélés à la première limite de dissociation. Ces expériences ont mis en évidence douze structures de dissociation unimoléculaire dont les positions W mesurées sont reportées sur le tableau 22 . Les auteurs ont essayé d'attribuer certaines d'entre elles (a, d, i, k, ...) aux niveaux vibrationnels

état $C^2\Sigma_u^+$		Résultats Réf. /98/		Résultats Réf. /80/		Ce travail
v	W (eV)		W (eV)		W (eV)	
						Observation d'un ou deux niveaux vibrationnels de positions $0 < W < 0.3$ eV de durée de vie $\sim 5 10^{-6}$s
3	0.044	a	0.048	*	0.03	
		b	0.110			
4	0.289	c	0.235	a	0.27	
		d	0.334			
		f	0.428			
5	0.530	h	0.636	b	0.55	
6	0.767	i	0.800	c	0.73	
		j	0.898			
7	1.000	k	0.999	d	0.98	
8	1.228	l	1.298	e	1.19	
9	1.452	m	1.500	f	1.44	
10	1.670					
11	1.883	n	1.830			

Tableau 22: Tableau comparatif de quelques états métastables de N_2^+ (voir aussi le tableau 24).

v = 3, 4, 5, ... de l'état $C^2\Sigma_u^+$. Toutefois, les pics notés a, d ont une durée de vie de l'ordre de 10^{-7}s incompatible avec une observation l'état C. Les auteurs ont alors essayé de regrouper les structures observées en une ou plusieurs séquences vibrationnelles sur la base de la régularité de leurs espacements et de l'étude systématique du déplacement isotopique. Les structures a, c, d, f et g constituent une séquence incomplète de hauts niveaux vibrationnels (14< v <19) espacés de 0.1 eV ce qui indique un minimum de la courbe de potentiel situé à environ 2 eV au dessous de la première limite de dissociation.

Nous avons tenté de reproduire ces observations. Les nombreux essais de variation de différents paramètres (énergie cinétique des électrons entre 25 et 150 eV, pression source entre 1 et 100 T, courant anode entre 30 mA et 1 A) se sont révélés infructueux. Quelles que soient les conditions, nous n'avons pu confirmer les précédents travaux à la sensibilité près d'une fragmentation toutes les trois secondes. Ce désaccord experimental est essentiellement lié à la notion de fenêtre de durées de vie observables précédemment décrite. En effet, la première génération d'appareil qui ne possédait pas d'analyse primaire en masse avait cependant l'avantage d'avoir une chambre de localisation proche de la source. Les ions atteignaient la région où leurs fragments sont détectables au bout de $1.3\ 10^{-7}$ s. Dans notre appareil muni d'une sélection primaire en masse, ce temps est porté à $3.0\ 10^{-6}$ s. Les temps de vol des ions détectables sont compris respectivement entre $1.3\ 10^{-7}$ s et $1.2\ 10^{-6}$s et entre $3.0\ 10^{-6}$ s et $5.4\ 10^{-6}$s. Dans le domaine de durée de vie qui s'étale de 10^{-6} s à 10^{-3} s, les efficacités de détection des deux appareils sont équivalentes. (figure 39). Par contre, pour les durées de vie plus courtes que $8\ 10^{-7}$s, le rapport des probabilités de détection dans les deux appareillages varie de façon exponentielle. Il est de 40 pour une durée de vie de $5\ 10^{-7}$ s. Nous confirmons donc que les états métastables observés par les précédents auteurs/ 98/ ont une durée de vie inférieure à $5\ 10^{-7}$ s ; l'état métastable que nous observons a une durée de vie supérieure à 10^{-5}s.

Les calculs de Cartwright donnent un écart énergétique entre les premiers niveaux vibrationnels des états $^2\Phi_g$, $^2\Pi_g$, $^2\Delta_u$ et $^2\Sigma_u^-$ de 0.12, 0.11, 0.13 et 0.15 eV respectivement, en accord avec l'état énergétique mesuré par Fournier et al / 98/ qui, lui, correspond à des niveaux de vibration élevés. La profondeur du puits de potentiel de l'état $^2\Phi_g$ est celle qui

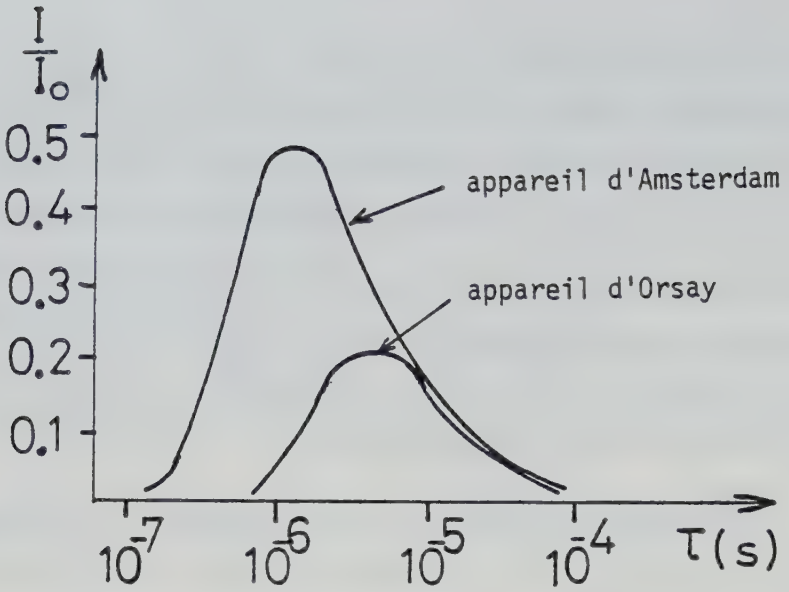


Figure 39 : Dépendances de la probabilité de détection d'un état métastable de N_2^+ avec sa durée de vie.

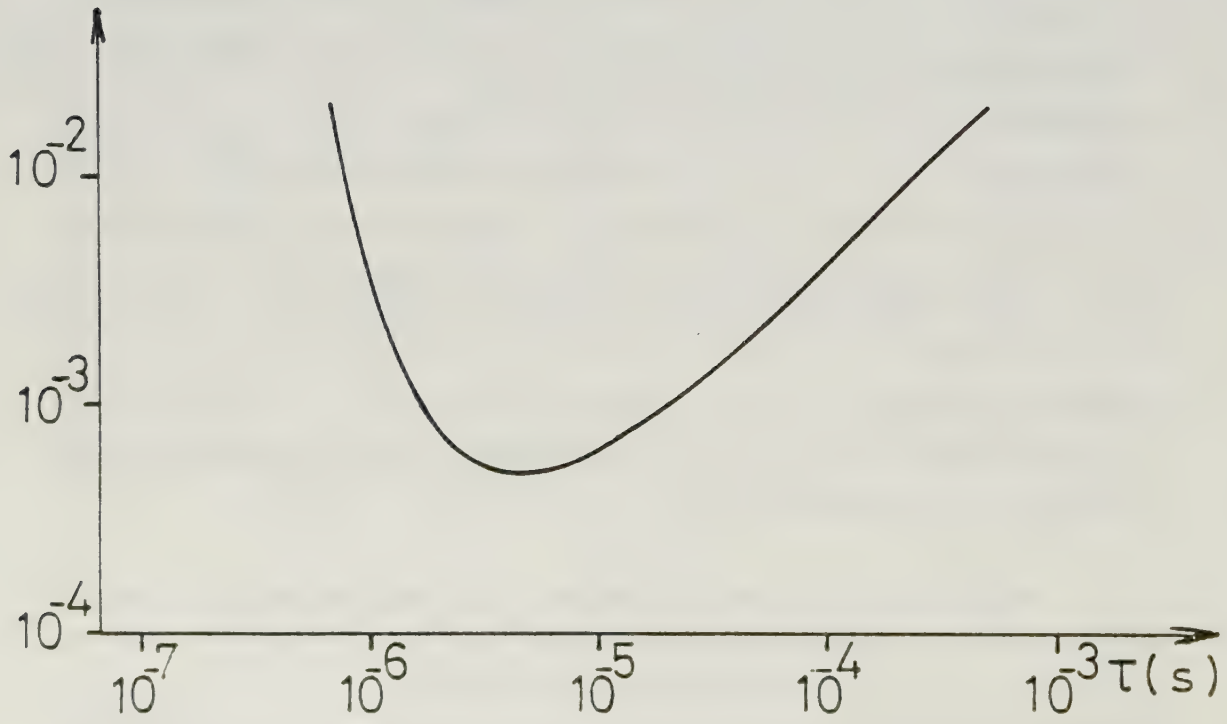


Figure 40 : Taux de formation dans la source d'un niveau vibrationnel métastable avec sa durée de vie.

correspond le mieux à cette observation expérimentale ce qui indiquerait une durée de vie de prédissociation de cet état par couplage spin-spin avec un état quartet de l'ordre de 10^{-7} s (la durée de vie radiative de l'état $^2\Phi_g$ est longue).

D'après notre étude, l'état $^2\Delta_u$ a une durée de vie radiative plus longue que celle de l'état $^2\Pi_g$ ce qui laisserait supposer implicitement que nous observons la formation par transfert de charge de l'état $^2\Delta_u$. La figure 40 permet d'apprécier la contribution par rapport au transfert de charge non dissociatif, de l'état prédissocié que nous observons par spectroscopie de translation. Cette contribution, évidemment fonction de la durée de vie de l'état, a une valeur probablement comprise entre $6\ 10^{-4}$ et 10^{-2}. Toutefois, l'existence d'une désactivation radiative de cet état lui conférerait une importance relative plus grande.

CHAPITRE 4

DISSOCIATION D'IONS MOLECULAIRES DIATOMIQUES PAR COLLISION SUR UNE CIBLE GAZEUSE.

L'intéraction d'un ion diatomique moléculaire AB^+ avec un photon un électron ou un atome peut conduire à sa dissociation en $A^+ + B$ et (ou) $A + B^+$, les fragments étant dans des états électroniques fondamentaux ou excités. L'effet d'un champ électromagnétique sur une molécule est bien décrit théoriquement. La "rapidité" de l'excitation (absorption d'un photon) au cours de laquelle les noyaux de la molécule n'ont ni le temps de tourner, ni de vibrer , par rapport au temps de dissociation de la molécule permet de traiter indépendamment ces deux étapes de la photo-dissociation. L'énergie du photon absorbée est connue précisément et les règles de sélection des transitions optiques sont parfaitement comprises. L'étude de la distribution en énergie et en angle des fragments de la dissociation fournit à la fois des données spectroscopiques sur les états (pré)dissociatifs atteints et des informations sur la dynamique de la dissociation. La photodissociation est souvent présentée comme une demi-collision ou collision partielle / 99 et références incluses/ . La dissociation par impact électronique est évidemment plus difficile à décrire. Signalons que Michel Landau /100/ fait le point sur l'autoionisation dissociative dans sa thèse de doctorat d'Etat. Quand l'ion moléculaire intéragit avec une cible atomique, la complexité du problème est à nouveau accrue puisqu'il faut décrire un système à trois noyaux

I - INTRODUCTION

L'intéraction d'un ion diatomique AB^+ avec un atome C peut donner lieu à :

- une diffusion élastique ou inélastique $AB^+ + C \longrightarrow AB^{+(*)} + C^{(*)}$
- une dissociation $AB^+ + C \longrightarrow A^+ + B + C$
- une collision réactive $AB^+ + C \longrightarrow AC + B^+$
- une réaction de transfert de charge $AB^+ + C \longrightarrow AB + C^+$

La difficulté supplémentaire du traitement théorique par rapport à celui des excitations photonique et électronique vient de la présence des trois noyaux.

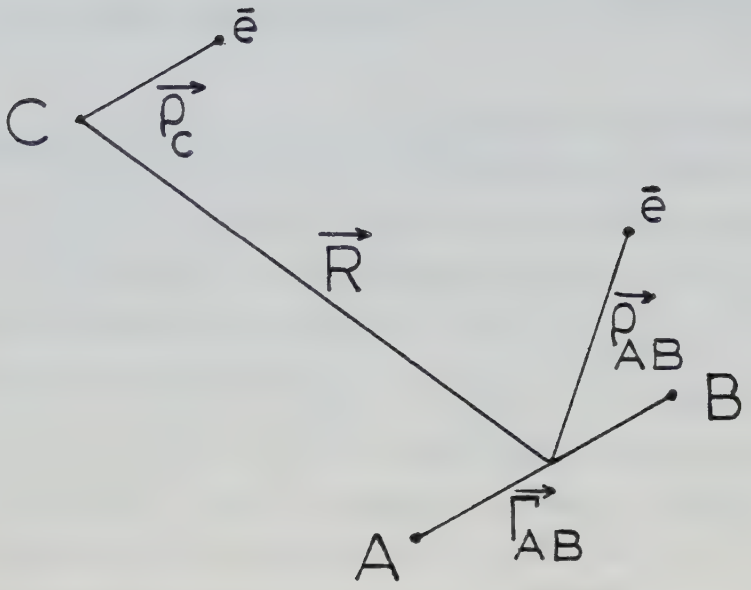


Figure 41 : Système de coordonnées pour décrire l'intéraction d'un système moléculaire diatomique AB^+ avec un atome C.

1 - Approximation des basses énergies de collision

Pour des énergies de collision inférieures à quelques centaines d'électron-volts, les vitesses des noyaux sont inférieures à $5\ 10^4$ m/s et les vitesses des électrons leur sont de plusieurs ordres de grandeur supérieures ; on peut considérer que, pour chaque distance atome-ion diatomique, le nuage électronique a le temps de se réajuster autour des noyaux et on utilise l'approximation de Born-Oppenheimer. Le hamiltonien du système triatomique est décomposé en un terme nucléaire et un terme électronique :

$$H = H_n + H_e$$

L'hamiltonien H_e contient l'énergie cinétique des électrons, l'énergie d'intéraction de chaque électron avec les autres électrons et les noyaux , tandis que le hamiltonien H_n correspond à la somme de l'énergie cinétique des noyaux et de leur énergie d'intéraction. A très basse énergie de collision, la base utilisée pour décrire le système est l'ensemble des fonctions propres de H_e obtenues en fixant les positions relatives des noyaux :

$$H_e\ \phi_n(\vec{\rho}_{AB}, \vec{\rho}_C\ ;\ \vec{R}, \vec{r}_{AB}) = E_n(\vec{R}, \vec{r}_{AB})\phi_n(\vec{\rho}_{AB}, \vec{\rho}_C\ ;\ \vec{R}, \vec{r}_{AB}) \qquad (42)$$

Nous avons représenté sur la figure 41 :

- R , distance entre les particules AB et C ;
- r_{AB} , distance internucléaire de l'ion AB^+ ;
- ρ_{AB} et ρ_C , coordonnées des électrons dans le référentiel tournant lié aux noyaux. C'est la représentation adiabatique.

On montre que le mouvement des noyaux s'effectue dans un potentiel qui inclut leur intéraction électrostatique et l'énergie électronique $E_n(\vec{R}, \vec{r}_{AB})$. Les surfaces de potentiel associées sont les surfaces de potentiel adiabatiques du système triatomique. Elles négligent les termes non diagonaux du hamiltonien nucléaire ainsi que l'action de ce hamiltonien sur les fonctions d'onde électroniques. La résolution du système d'équations :

$$\left[H_n + E_n(\vec{R}, \vec{r_{AB}})\right]_{\chi_m}\ (\vec{R}, \vec{r_{AB}}) = E_{nm}\,\chi_m\,(\vec{R}, \vec{r_{AB}}) \qquad (43)$$

(qui n'est qu'une première approximation) détermine le mouvement des

noyaux de fonction d'onde χ_m (E_{nm} est l'énergie totale du système). En raison de la difficulté du traitement quantique, on étudie statistiquement les trajectoires classiques des noyaux sur les surfaces calculées, ou sur des surfaces modèles ou semi-empiriques. Les expériences de collision à basse énergie permettent l'estimation du couplage de l'état fondamental avec différentes voies de sortie dissociatives. On teste les couplages dynamiques (radial et rotationnel) induits par les termes négligés du hamiltonien Born-Oppenheimer. Ils se produisent à des distances internucléaires élevées au delà des parties répulsives des courbes de potentiel. Quand l'énergie de collision croît, l'ion diatomique se rapproche de plus en plus de la cible. On utilise une des représentations dites non adiabatiques ou diabatiques ; dans ce cas les transitions sont induites par couplage électronique. (Une étude plus approfondie de l'ensemble de la question apparaît dans la thèse de doctorat d'Etat de Gérard Parlant/101/). Cependant, pour des vitesses de collision plus élevées on doit utiliser des formalismes différents.

2 - Approximation des hautes énergies de collision

Pour une énergie de collision élevée , le temps de collision devient plus court de plusieurs ordres de grandeur que les temps de vibration et de rotation de l'ion moléculaire. Celui-ci, n'ayant ni le temps de tourner , ni de vibrer lors de son intéraction avec l'atome cible, on admet, comme pour l'impact photonique, un processus de dissociation vibrationnelle en deux étapes : (i) l'ion diatomique est excité (ii) il se (pré)dissocie avec une dynamique analogue à celle étudiée par photodissociation. Les premiers processus d'excitation envisagés dès les années 1930 sont les excitations vibrationnelles et électroniques. L'énergie d'excitation est prise sur l'énergie cinétique du mouvement relatif de l'ion diatomique et de l'atome . L'excitation électronique dissociative se traduit par le passage de la molécule vers un état dissociatif avec conservation des positions et quantités de mouvement relatives des deux noyaux (principe de Franck-Condon). L'excitation vibrationnelle dissociative est un transfert d'impulsion à l'un des deux atomes de l'ion AB^+ ; l'énergie associée à ce transfert d'impulsion est supérieure à l'énergie de dissociation de l'ion moléculaire.

Salpeter /102/ a utilisé un modèle simple pour déterminer l'ordre de grandeur des sections efficaces totales d'excitation vibrationnelle et électronique dissociatives par collision sur une cible. Il considère que l'excitation vibrationnelle de l'ion H_2^+ résulte d'un transfert d'impulsion à l'un des deux protons tandis que l'excitation électronique correspond à un transfert d'impulsion à l'électron. Il montre que l'excitation électronique est prépondérante à énergie de collision élevée.

2-1- Excitation électronique

Le calcul complet de la section efficace d'excitation électronique dissociative à haute énergie s'effectue dans le cadre de l'approximation de Born. Le hamiltonien H du système collisionnel est décomposé en la somme (i) du hamiltonien H_o caractérisant l'état interne des particules AB^+ et C en collision et leur énergie cinétique relative avant et après l'intéraction (ii) du hamiltonien d'intéraction $V_{AB,C}$

$$H = H_o + V_{AB,\,C}$$

L'état initial et final de la collision est développé sur les fonctions propres de H_o de la forme :

$$\Psi_{k,\,n,\,v} = e^{i\vec{k}\vec{R}}\, X_v(\vec{r}_{AB})\, \phi_n(\vec{\rho}_{AB}, \vec{\rho}_C, \infty, \vec{r}_{AB}) \qquad (44)$$

$e^{i\vec{k}\vec{R}}$ est l'onde plane représentant le mouvement relatif des particules AB^+ et C ; $\chi_v(\vec{r}_{AB})$ est la fonction d'onde vibrationnelle de l'ion moléculaire AB^+ calculée dans l'approximation Born - Oppenheimer; ϕ_n produit des fonctions d'ondes électroniques des particules AB^+ et C isolées l'une de l'autre et déterminées dans l'approximation Born-Oppenheimer est appelé $\phi_n(\infty)$. Le potentiel d'intéraction $V_{AB,C}$ induit le passage du système de l'état initial i ($R = -\infty$) à l'état final f ($R = +\infty$). Le moment de transition associé est :

$$M_{i \longrightarrow f} = \langle \psi_{k_i}, n_i, v_i \mid V_{AB,C} \mid \psi_{k_f}, n_f, v_f \rangle$$

Soit :

$$M_{i \to f} = \int d^3 r_{AB}\, \chi v_i^{*}\, \chi v_f \int d^3 R \exp\left[i(k_f - k_i)R\right] \langle \phi_{n_i}(\infty) | V_{AB} | \phi_{n_f}(\infty) \rangle$$

La section efficace d'excitation électronique différentielle en angle solide Ω (qui repère la direction d'éjection du centre de masse) est proportionnelle au carré du moment de transition électronique :

$$\frac{d\sigma_{i \to f}}{d\Omega} = \left(\frac{m_{AB,C}}{2\pi}\right)^2 \frac{k_f}{k_i} |M_{i \to f}|^2$$

Soit K le transfert d'impulsion défini par $\vec{K} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$.

La section efficace totale est

$$\sigma_{i \to f} = \frac{1}{2\pi v_1^2} \int_{K_{min}}^{K_{max}} |M_{i \to f}|^2 \, K \, dK$$

v_1 est la vitesse relative initiale de collision .

Le système en collision possède une symétrie cylindrique autour de $\vec{K}$. De plus le potentiel d'intéraction étant une somme de termes coulombiens, toute symétrie existant avant la collision doit être préservé e ce qui conduit à des règles de sélection sur les états électroniques formés suivant les directions relatives du vecteur $\vec{K}$ et de l'axe internucléaire dans sa position initiale /103/ . Quand la dissociation s'effectue en un temps plus court que la période de rotation de la molécule, la mesure de la distribution angulaire des fragments détermine les symétries des états électroniques formés.

Les expériences sur la dissociation par collision des ions H_2^+ /104 et références incluses/ ont permis de tester ces calculs théoriques. Peek /105/ a calculé la section efficace de H_2^+ ($1s \sigma_g \to 2p \sigma_u$) par collision sur un atome d'hydrogène en fonction de l'état vibrationnel initial et de la vitesse relative de collision.

Green et Peek /106/ ont déterminé les sections efficaces différentielles en angle de dissociation par collision de H_2^+ sur une cible atomique pour interpréter les expériences de Gibson et Los et Schopman /107/

Ils montrent que la distribution angulaire des protons varie beaucoup avec l'état électronique atteint, l'énergie cinétique de dissociation, l'état final de la cible et l'énergie cinétique relative des deux partenaires de la collision.

2 - 2 - Excitation vibrationnelle

Le processus d'excitation vibrationnelle dissociative a été initiallement approfondi par Gerasimko et Oksyuk /108/. Ces auteurs ne considèrent que les collisions pour lesquelles le temps d'intéraction effectif est très court, la dissociation ne se produisant que quand l'atome cible s'approche très près de l'un des deux noyaux de la molécule diatomique. L'intéraction de l'atome et de la molécule est alors représentée comme la somme des intéractions de l'atome avec chacun des deux noyaux de la molécule. L'atome transfère à l'un des noyaux de la molécule une quantité de mouvement:

$$p = \left| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dV}{dR}\, dt \right|$$

où V(R) est le potentiel d'intéraction. L'énergie cinétique transférée au i ème noyau de masse M_i, $(\Delta p)^2 / 2\, M_i$ se décompose en énergie cinétique du mouvement d'ensemble de la molécule et en une énergie interne qui doit être supérieure à l'énergie de dissociation D de la molécule pour que la dissociation se produise :

$$\frac{\mu}{M_i} \frac{(\Delta p)^2}{2\, M_i} >> D$$

(μ est la masse réduite de la molécule). La loi d'intéraction entre les atomes détermine la plus grande distance R_i pour laquelle la dissociation peut se produire :

$$R_i \approx \sqrt{\frac{\mu}{M_i^2} \frac{Z^2 Z_i^2 e^4}{2\, Dv^2}}$$

Ce modèle dit de collision binaire ne s'applique que si R_i est petit par rapport à la distance internucléaire d'équilibre r_{AB} ce qui correspond

à une limite inférieure de l'énergie de collision :

$$\frac{1}{2}\mu v^2 \quad \frac{\mu^2 Z^2 Z_i^2 e^4}{4 M_T^2 D r_{AB}^2}$$

La détermination de la section efficace de dissociation par collision ne demande donc que la connaissance des potentiels d'intéraction pour des distances inférieures à R_i . Pour ces courtes distances, le potentiel d'intéraction atome-molécule est assimilable à la somme de deux potentiels à symétrie sphérique que l'on peut approcher par des potentiels de Coulomb écrantés quand les atomes constituant la molécule sont lourds. La section efficace de dissociation se calcule à partir des sections efficaces σ_i de transfert de charge Δ à chacun des deux atomes et des probabilités de dissociation moléculaire $W_i(\Delta)$ par la relation :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{2} \int_D^{E_i} \sigma_i(\Delta)\, W_i(\Delta)\, d\Delta$$

Les sections efficaces $\sigma_i(\Delta)$ entre atomes sont connues. Les probabilités de dissociation $W_i(\Delta)$ se mettent sous une forme très générale, indépendante du potentiel d'intéraction, quand on utilise l'approximation de perturbation soudaine :

$$\tau \ll T \text{ et } \tau \ll t$$

où $\tau \sim \frac{R_i}{v}$ est le temps de collision dissociative ;

$T \sim \frac{\hbar}{D}$ est le temps caractéristique associé à la transition moléculaire ;

$t \sim R_i/v_i$ est le temps pour que les atomes dissociés parcourent la distance R_i ,

La valeur inférieure de la vitesse relative de collision pour laquelle l'approximation soudaine s'applique est donnée par

$$v \gg \sqrt{\frac{Z Z e^2}{\hbar}} \sqrt{\frac{\mu D}{2 M_i^2}}$$

Gerasimenko et Oksyuk montrent que la section efficace calculée dans cette approximation est identique à celle obtenue dans l'approximation de Born quand les vitesses sont assez élevées pour permettre l'hypothèse d'un potentiel d'intéraction de Coulomb. La condition de validité de l'approximation de Born correspond en effet à une vitesse relative de collision plus élevée :

$$v >> Ze^2 / \hbar$$

La distribution angulaire des protons, issus de la dissociation d'ions H_2^+ de 3 keV par collision sur une cible atomique, mesurée en particulier par Gibson, Los et Schopman /107/, ne pouvait s'interpréter comme une simple excitation électronique de l'état $1s\sigma_g$ vers l'état répulsif $2p\sigma_u$ au voisinage d'un angle de dissociation de 90°. Green /109/, utilisant un modèle de collision binaire proche de celui de Gérasimenko et Oksyuk /108/, a calculé la section efficace de dissociation vibrationnelle différentielle en angle. Il a ensuite tenu compte de la déflection du centre de masse de l'ion sous l'effet du transfert d'impulsion pour comparer la distribution obtenue aux distributions expérimentales. L'accord est satisfaisant.

Baudon/110/ a étudié la dissociation vibro-rotationnelle d'ions N_2^+, d'énergie comprise entre 0.5 et 3 keV, par collision sur des atomes d'hélium quand aucune excitation électronique des systèmes en collision ne se produit. Le temps de collision étant de l'ordre de 10^{-16} s alors que les temps de vibration et de rotation de N_2^+ sont respectivement de $1.5\ 10^{-14}$ s et 10^{-11} s, l'orientation de l'axe internucléaire et la distance internucléaire N - N sont gelées durant la collision. De plus, dans le petit domaine angulaire envisagé, les trajectoires sont supposées rectilignes et la vitesse relative est supposée constante. Baudon calcule le transfert d'impulsion à chacun des noyaux en supposant un potentiel de Coulomb écranté à deux centres.

Il étudie ensuite les variations de l'angle réduit $\tau = E_0\theta$ avec le paramètre d'impact b pour différents angles entre l'axe internucléaire de AB^+ et sa direction de vol. La section efficace différentielle de diffusion est déterminée après intégration sur toutes les orientations possibles de l'axe internucléaire en fonction de

l'angle réduit τ. Le résultat du calcul est en excellent accord avec les expériences de Fayeton et col. /111/. Ces expériences avaient montré que la quantité d'énergie cinétique du projectile transformée en énergie interne pouvait être supérieure aux quantités calculées dans l'hypothèse d'une collision binaire entre A et C ou B et C. Ceci se comprend aisément dans le cas particulier où C passe entre les particules A et B. Baudon calcule la quantité d'énergie Q tranférée en fonction de l'angle réduit pour différentes ori entations de la molécule en tenant compte des transferts d'impulsion aux deux particules A et B. Il montre que Q se sépare en deux termes dont l'un traduit l'excitation vibrationnelle et l'autre l'excitation rotationnelle. Leur importance relative dépend de l'angle entre l'axe de la molécule AB et la différence d'impulsion des particules A et B après la collision. Il montre aussi que Q décroit avec l'énergie de collision E_o en E_o^{-1}. L'excitation ro-vibrationnelle conduit à la dissociation de la molécule si la quantité totale d'énergie transférée, Q, est supérieure à l'énergie de dissociation de la molécule.

3 - Approximation des énergies de collision intermédiaires.

La principale objection à l'utilisation de l'approximation de Born aux énergies de collision intermédiaires (1 keV à 100 keV) est que, pour ces énergies, les électrons ont le temps de commencer à s'ajuster à la variation de positions des noyaux durant la collision. Et pourtant les expériences de dissociation collisionnelle de H_2^+, par exemple , ont été traitées avec succès dans cette approximation. Pour résoudre ce problème , Russek /112/ a créé une approximation de Born modifiée. Le mouvement électronique est traité de façon adiabatique comme dans l'approximation de Born-Oppenheimer. On résoud donc l'équation (42) pour déterminer les fonctions d'onde électroniques adiabatiques $\phi_n(\vec{\rho}_{AB}, \vec{\rho}_C ; \vec{R} , \vec{r}_{AB})$. Mais au lieu de les multiplier par les fonctions nucléaires solutions de (43), on les multiplie par la partie nucléaire de la fonction d'onde utilisée dans l'approximation de Born (voir relation 44) :

$$\Psi_{k,n,v} = e^{i \vec{k} \vec{R}} \; X_v (\vec{r}_{AB}) \; \phi_n (\vec{\rho}_{AB}, \vec{\rho}_C ; \vec{R} , \vec{r}_{AB})$$

La fonction d'onde vibrationnelle utilisée est celle de l'ion AB^+ infiniment loin de l'atome C car les protons sont trop lents pour s'ajuster pendant un temps de collision court. Chaque fonction d'onde non perturbée est multipliée par un facteur dépendant du temps : $\exp (- i E_{k,n,v} t /\hbar)$ où

$$E_{k,n,v} = \frac{k^2}{2 \mu_{AB,C}} + \varepsilon_{n,v} (AB^+) + \varepsilon_n(C)$$

où $\mu_{AB,C}$ est la masse réduite du système total, $\varepsilon_{n,v}(AB^+)$ et $\varepsilon_n (C)$ sont les énergies internes des deux systèmes isolés.

La fonction d'onde du système se développe sur la base :

$$\psi_{k, n, v} \exp(- iE_{k,n,v} t/\hbar)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger dépendant du temps conduit Russek aux résultats suivants. La section efficace d'excitation électronique est identique à celle obtenue dans l'approximation de Born car l'approximation la plus basse de la fonction d'onde électronique qui correspond à une distance infinie entre AB^+ et C est précisément la fonction utilisée dans l'approximation de Born. Au second ordre, un nouveau processus d'excitation apparaît, de type ro-vibrationnel, dont l'interprétation physique est la suivante . Au cours de la collision, l'attraction de Van der Waals due au moment dipolaire fluctuant de l'atome induit une polarisation de l'ion moléculaire qui réduit temporairement la liaison intramoléculaire. L'ion diatomique se comporte comme un oscillateur harmonique dont la constante de rappel est réduite pendant le temps de collision ce qui conduit à une dissociation de type vibrationnel. Ce processus de dissociation est induit à grande distance entre AB^+ et C. Le potentiel d'intéraction prépondérant entre AB^+ et C est le potentiel de polarisation en $1/R^4$ qui domine la diffusion élastique. L'ion moléculaire est, dans ce cas, réduit à une simple charge ponctuelle ; cette intéraction ne peut exciter ses degrés de liberté internes. La première intéraction responsable d'une telle excitation est donc l'intéraction de Van der Waals en $1/R^6$.

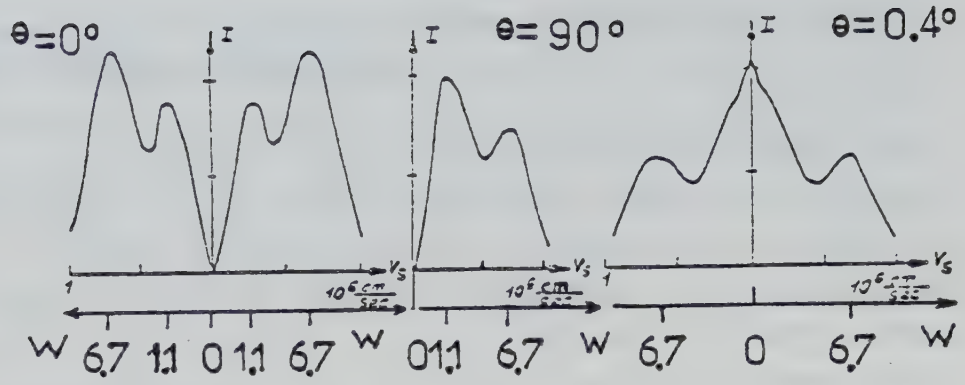
4 - Approche expérimentale

La cinématique de la collision dissociative atome-diatome est définie par la vitesse du centre de masse du projectile avant la collision , sa distribution de vitesse après la collision, par le recul de la cible (énergie et direction) ainsi que par la distribution de vitesse des fragments de dissociation dans le référentiel du centre de masse. Deux méthodes expérimentales ont été utilisées pour étudier le processus de dissociation induite par collision dans un domaine d'énergie intermédiaire. Elles sont basées sur la détermination de la distribution d'impulsion de l'un des trois partenaires.

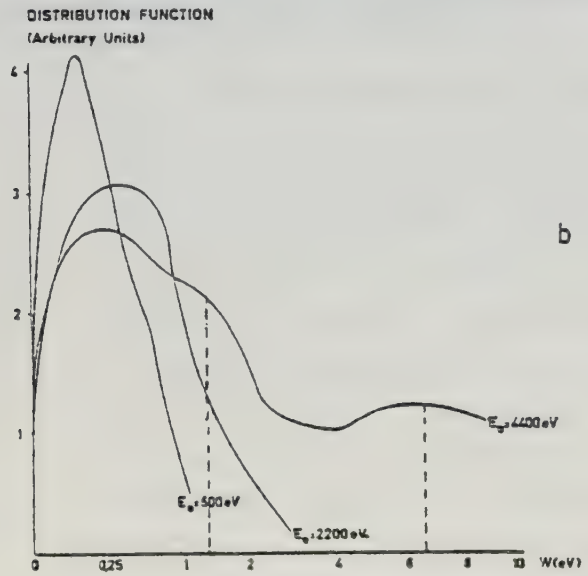
Dans le premier type d'expérience, un faisceau d'ions atomiques entre en collision avec une cible de gaz moléculaire diatomique. On détermine la perte énergétique du faisceau incident en fonction de son angle de diffusion ce qui permet d'atteindre l'angle et l'énergie de recul de la molécule. On en déduit l'énergie inélastique tranférée à la molécule. La dissociation a lieu si cette énergie est supérieure à l'énergie de liaison de la molécule, si, bien sûr, il n'y a pas eu excitation électronique des atomes qui se séparent. Ces mesures donnent une section efficace de dissociation doublement différentielle, en angle de diffusion et en énergie inélastique perdue. Bien sûr, on n'a aucune information sur les directions dans lesquelles sont émis les fragments de la molécule. La section efficace obtenue est donc intégrée sur toutes les directions d'émission possibles des fragments. Soulignons que, outre la voie dissociative, les voies non dissociatives et de transfert de charge sont observées. De l'ensemble des spectres expérimentaux , il faut déduire la contribution spécifique des transitions vers les continua de dissociation ce qui n'est pas évident à priori.

Le second type d'expérience permet une étude plus directe du processus de dissociation par collision. Un faisceau d'ions moléculaire entre en collision avec une cible ou un jet atomique croisé et on mesure la distribution d'impulsion du fragment ionique éjecté. Si les fragments sont électroniquement excités une expérience complémentaire doit déterminer leur état d'excitation. Quand des états prédissociatifs sont atteints lors de la collision on observe des

structures qui permettent une mesure précise de la perte énergétique du faisceau parent. Nous avons développé ce second type d'expérience en mesurant les sections efficaces différentielles en énergie uniquement quand les fragments sont émis dans la direction de vol des ions parents (0° ou 180°). Ces sections efficaces sont différentielles par rapport à l'orientation de la molécule et par rapport à l'énergie de séparation des fragments mais sommées sur tous les angles de diffusion de la cible. L'appareillage utilisé a été décrit au premier chapitre. Nous introduisons le gaz cible dans la chambre de localisation qui sera dorénavant appelée chambre de collision. Les diamètres des diaphragmes de discrimination de la chambre sont tels que le rapport des pressions à l'intérieur et à l'extérieur de la chambre de collision est de 5000.



a - Section efficace de dissociation par collision d'ions N_2^+ (20 keV) sur de l'hélium pour différents angles d'observation des fragments /113/.



b - Section efficace de dissociation par collision d'ions N_2^+ (E_0) sur de l'hélium en fonction de l'énergie de collision/114/

c - Distribution d'énergie cinétique du fragment N^+ de dissociation par collision d'ions N_2^+(10 keV) sur de l'hélium/80/

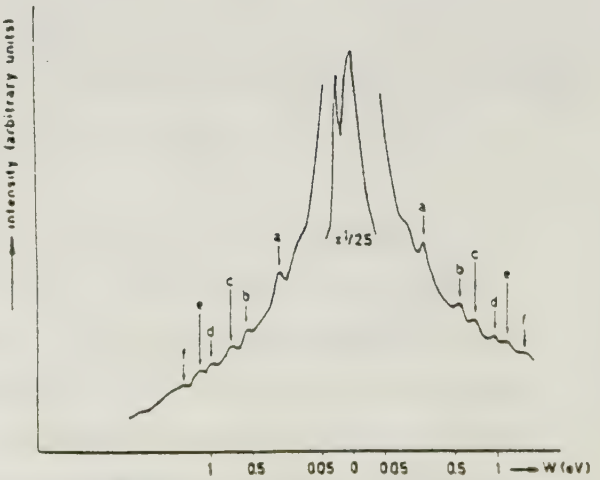


Figure 42 : Principaux résultats expérimentaux précédemment obtenus sur la dissociation par collision des ions N_2^+ sur une cible. La dernière figure est un spectre expérimental brut. Les deux premières figures ont été obtenues après application d'une fonction instrumentale.

I - DISSOCIATION PAR COLLISION DE N_2^+

Les résultats les plus marquants sur la dissociation d'ions N_2^+ d'énergie cinétique comprise entre 2 et 10 keV, par collision sur une cible gazeuse avec observation des fragments émis dans la direction de vol des ions parents sont ceux de Schultz , Meierjohann, Seibt et Ewald /113/, Fournier, Pernot et Durup /114/ , Fournier, Van de Runstraat, Govers , Schopman, de Heer et Los /80/. Nous avons reporté leurs résultats sur la figure 42. Les auteurs /113/ mesurant la section efficace de dissociation par collision des ions N_2^+ pour un angle d'émission des fragments de 0° et 90°. ont observé deux bandes larges centrées sur un excès d'énergie W de 1.14 eV et 6.7 eV. Ils ont attribué la première bande à la formation d'états excités de N_2^+ :

$$N_2^+ \xrightarrow{C} N_2^{+*} \longrightarrow N^+ + N \qquad (I)$$

et la seconde à la formation d'états excités de N_2^{++} :

$$N_2^+ \xrightarrow{C} N_2^{++*} \longrightarrow N^+ + N^+ \qquad (II)$$

Pour un petit angle θ d'éjection des fragments (0.4°) la distribution d'énergie centrée sur 0° a été interprétée comme une dissociation vibrationnelle ; ce processus a été étudié sur le plan théorique par Baudon /110 et références incluses/. Les seconds auteurs /114/ ont étudié (i) l'influence de l'énergie des électrons ionisants l'azote dans la source et donc du peuplement des ions N_2^+ entrant en collision (ii) l'influence de l'énergie de collision sur la section efficace de dissociation. Pour une énergie de collision de 4400 eV, ils retrouvent les deux maxima correspondant à des excès d'énergie W de 1.2 et 6.7 eV (fig. 42 b). La distribution d'énergie cinétique du fragment N^+ de dissociation de N_2^+ sur une cible atomique mesurée par /80/ a mis en évidence six structures dont les positions énergétiques correspondent à celles des niveaux vibrationnels $v = 4, 5, 6, 7, 8, 9$ de l'état C. Le léger désaccord sur la position du niveau $v = 5$ a été expliqué par la superposition d'un état métastable de N_2^+ observé par Fournier et col/ 98/. Le pic fin à gauche du pic central a été attribué à la formation d'un état stable de N_2^{++}.

1 - Distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation d'ions N_2^+

1 - 1 Description des résultats expérimentaux.

Nous avons repris l'étude de la dissociation d'ions N_2^+ , d'énergie cinétique 10 keV par collision sur une cible d'hélium avec un appareil plus performant que celui utilisé par Fournier, van de Runstraat, Govers, Schopman, De Heer et Los /80/. La modification essentielle est la meilleure définition angulaire des faisceaux parents et fragments. Les ions N_2^+ sont formés dans la source Colutron où de l'azote est introduit sous une pression de 10^{-3} torr. Le potentiel appliqué entre le filament et l'anode est de 100 V et l'intensité du courant plasma de 100 mA. Les ions sont extraits et accélérés par une différence de potentiel de 10 kV. En l'absence de gaz cible dans la chambre de collision, le courant d'ions N_2^+ mesuré sur la cage de Faraday située après la chambre est de $2\ 10^{-10}$A . Nous introduisons dans la chambre de collision un gaz rare (l'hélium) jusqu'à atténuation d'au maximum 10% de l'intensité du faisceau d'ions N_2^+ afin d'éviter les collisions multiples. La pression dans la chambre de collision est alors de 10^{-4} torr. Après réglage de la différence de potentiel appliquée aux bornes du secteur électrostatique pour la sélection des ions fragment N^+ d'énergie $E_o/2$, nous voyons apparaître un courant d'ions de 1 000 coups / seconde.

Plus précisément, les ions, formés dans la source et accélérés par une différence de potentiel de 10 kV, sont sélectionnés par le filtre de Wien suivant le rapport m/q de leur masse à leur charge (voir page 30). Les ions qui pénètrent dans la chambre de collision sont essentiellement les ions N_2^+ mais le faisceau peut aussi contenir des impuretés de CO^+ ou $C_2H_4^+$. Des précautions de montage de la source permettent d'éliminer ces impuretés. Leurs fragments de dissociation de masse m_A, apparaitraient d'ailleurs à des énergies $\frac{m_A}{m_{AB}} E_o$ différentes de celle du fragment N^+. Par contre, au voisinage de l'énergie $E_o/2$, les mécanismes d'ionisation de N_2^+ se superposent à ses mécanismes de dissociation. L'ion N_2^{++} peut rester stable, ou se dissocier et on n'observera autour de l'énergie $E_o/2$ que sa dissociation en $N^+ + N^+$ (les fragments associés à la limite de dissociation $N^{++} + N$ apparaissent à l'énergie $E_o/4$).

avant la chambre	Réaction dans la chambre de collision	Ion analysé par le secteur électrostatique
$N_2^+(E_0)$	$N_2^+(E_0-U)+C \longrightarrow N_2^{++}(E_0-U-E^*_{++})+C^{(*)}$	$N_2^{++}(E_0+U-E^*_{++})$ sera analysé comme un ion simplement chargé d'énergie $(E_0+U-E^*_{++})/2$
$N_2^+(E_0)$	$N_2^+(E_0-U)+C \longrightarrow N_2^{++}(E_0-U-E^*_{++},W)+C^{(*)}$ $\downarrow$ $N^+(E_{N^+})+N^+(E_{N'})$ avec $E_{N^+}=\frac{E_0-U-E^*_{++}}{2} \pm\sqrt{W(E_0-U-E^*_{++})}+\frac{W}{2}$	$N^+\left(\frac{E_0+U-E^*_{++}}{2}\pm\sqrt{W(E_0-U-E^*_{++})}+\frac{W}{2}\right)$
$N_2^+(E_0)$	$N_2^+(E_0-U)+C \longrightarrow N_2^{++}(E_0-U-E^*_{++},W)+C^{(*)}$ $\downarrow$ $N^{++}(E_{N^{++}})+N$ avec $E_{N^{++}}=\frac{E_0-U-E^*_{++}}{2} \pm\sqrt{W(E_0-U-E^*_{++})}+\frac{W}{2}$	$N^{++}\left(\sim\frac{E_0+3U-E^*_{++}}{2}\right)$ sera analysé comme un ion simplement chargé d'énergie $(E_0+3U-E_{++})/4$
$N_2^+(E_0)$	$N_2^+(E_0-U)+C \longrightarrow N_2^{+*}(E_0-U-E^*,W)+C^{(*)}$ $\downarrow$ $N^+(E_{N^+})+N(E_N)$ avec $E_{N^+}=\frac{E_0-U-E^*}{2} \pm\sqrt{W(E_0-U-E^*)}+\frac{W}{2}$	$N^+\left(\frac{E_0+U-E^*}{2}\pm\sqrt{W(E_0-U-E^*)}+\frac{W}{2}\right)$

Tableau 23: Différents mécanismes d'intéraction collisionnelle entre des ions N_2^+ d'énergie cinétique E_0 et une cible C. On a indiqué l'énergie cinétique des différents ions formés dans et après la chambre de collision portée au potentiel U. La quantité d'énergie cinétique du projectile transformée en énergie d'excitation interne de l'ion et de la cible est appelée E^*.

Le tableau 23 décrit ces processus. Rappelons qu'une collision dissociative s'accompagne d'une perte d'énergie cinétique E^* du faisceau parent qui est transformée en énergie d'excitation interne. L'ion N_2^+ est excité dans un état transitoire qui possède un excès d'énergie W au dessus d'une limite de dissociation. Les mesures des pertes énergétiques E^* et des excès d'énergie W permettent l'identification des transitions observées qui peuvent être :

$$N_2^+ \ (E_o,E_i) + C \longrightarrow N_2^{+*} \ (E_o - E^*, W) + C^{(*)} \longrightarrow N^+(E_N) + N$$

avec $E_N = \frac{E_o}{2} \pm \sqrt{W\ (E_o - E^*\ )} + \frac{W}{2}$

et $N_2^+ \ (E_o,E_i) + C \longrightarrow N_2^{++} \ (E_o - E^*_{++}) + \bar{e} + C^{(*)}$

La figure 43 montre la distribution d'énergie cinétique du fragment N^+ de dissociation d'ions N_2^+ d'énergie 10 keV. Cette distribution , centrée sur une énergie de 5 000 eV a été obtenue en faisant varier la différence de potentiel appliquée aux bornes du secteur électrostatique. Elle présente un fond continu sur lequel se superposent des structures symétriques et une structure fine, unique, située à gauche du pic central du côté des pertes d'énergie. Les conditions d'obtention de ce spectre ont été définies précédemment. La perte énergétique associée à la formation du pic fin situé à gauche du pic central a été mesurée de façon absolue (a) à partir de la calibration absolue que donne la tension appliquée aux bornes du secteur électrostatique, (b) en enregistrant le pic central de dissociation spontanée de N_2^+, (c) en repérant la position du pic primaire d'ions N^+ d'énergie cinétique 5 000 eV.

Cette perte est égale à 26 $\pm$ 3 eV. Ce pic fin qui n'a pas de symétrique ne peut être attribué à une dissociation mais plutôt à une transition :

$$N_2^+ + C \longrightarrow N_2^{++} \text{ (stable)} + \bar{e} + C$$

La valeur mesurée de l'énergie d'ionisation double de N_2 est alors de 41 eV, si l'on suppose que la transition s'effectue à partir d'ions N_2^+ dans leur état fondamental ($X^2\ \Sigma_g^+$, v = 0), en accord avec la valeur de 43.5eV/115/. La largeur du pic associé à l'ionisation de N_2^+

(transition $N_2^+ + N_2^{++}$) n'est que très légèrement supérieure à la largeur instrumentale (2 eV). Or les distances internucléaires d'équilibre de N_2^+ et de N_2^{++} sont équivalentes et le puits de potentiel de N_2^{++} est peu profond (2.9 eV/116/).On en déduit que la transition observée est essentiellement :

$$N_2^+ \ (X^2 \Sigma_g^+ , v = 0) \longrightarrow N_2^{++} \ (X^1\Sigma^+ , v = 0)$$

Dans un cas extrême où les niveaux vibrationnels des états X et A seraient également peuplés et exciteraient tous les niveaux vibrationnels de l'état fondamental de N_2^{++}, la largeur énergétique du pic d'ionisation de N_2^+ serait de l'ordre de grandeur de la profondeur des deux puits de potentiel :

$$8.4 + 2.9 = 11.3 \text{ eV}$$

La figure 44 montre que la hauteur relative du pic central de dissociation et du pic d'ionisation de N_2^+ dépend du reglage des plaques déflectrices situées après la chambre de localisation. Cet effet s'explique à la fois par des comportements différents des sections efficaces différentielles en angle des deux processus et par l'action différente du champ magnétique résiduel sur les ions N^+ et N_2^{++}, de charge, de masse et d'énergie différentes.

Cette hypothèse sur le peuplement initial des ions N_2^+ entrant en collision est vérifiée par la mesure de la perte énergétique associée au pic central qui se déroule de façon analogue à la précédente. La valeur obtenue de 8 ± 1 eV montre bien que les transitions s'effectuent à partir des premiers niveaux vibrationnels des états X et A de N_2^+ (voir figure 38).

Les structures qui apparaissent dans la partie centrale du spectre de dissociation de N_2^+ en $N^+ + N$ sont nombreuses (une dizaine). Leurs positions énergétiques W, inférieures à 3 eV, sont symétriques par rapport à celle du pic central mais elles sont moins intenses dans la partie gauche que dans la partie droite du spectre. Elles correspondent à des états excités de N_2^+ ; la transition qui a lieu au cours de la collision s'effectue avec une perte énergétique équivalente à celle du pic central. Ces structures sont confirmées par les distributions d'énergie cinétique partielles de la figure 45.

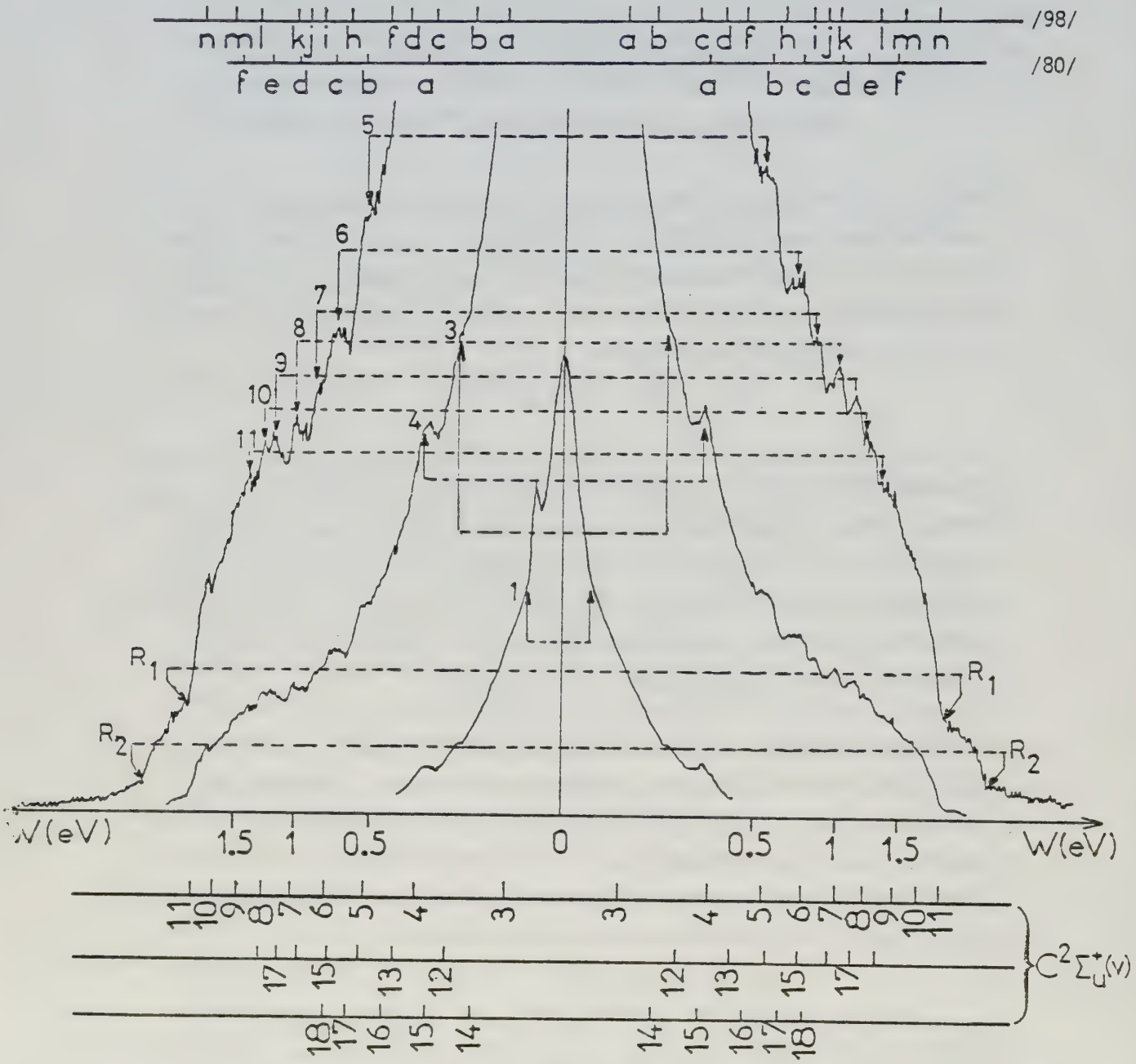


Figure 43 : Distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation d'ions N_2^+ d'énergie cinétique 10 keV sur de l'hélium.

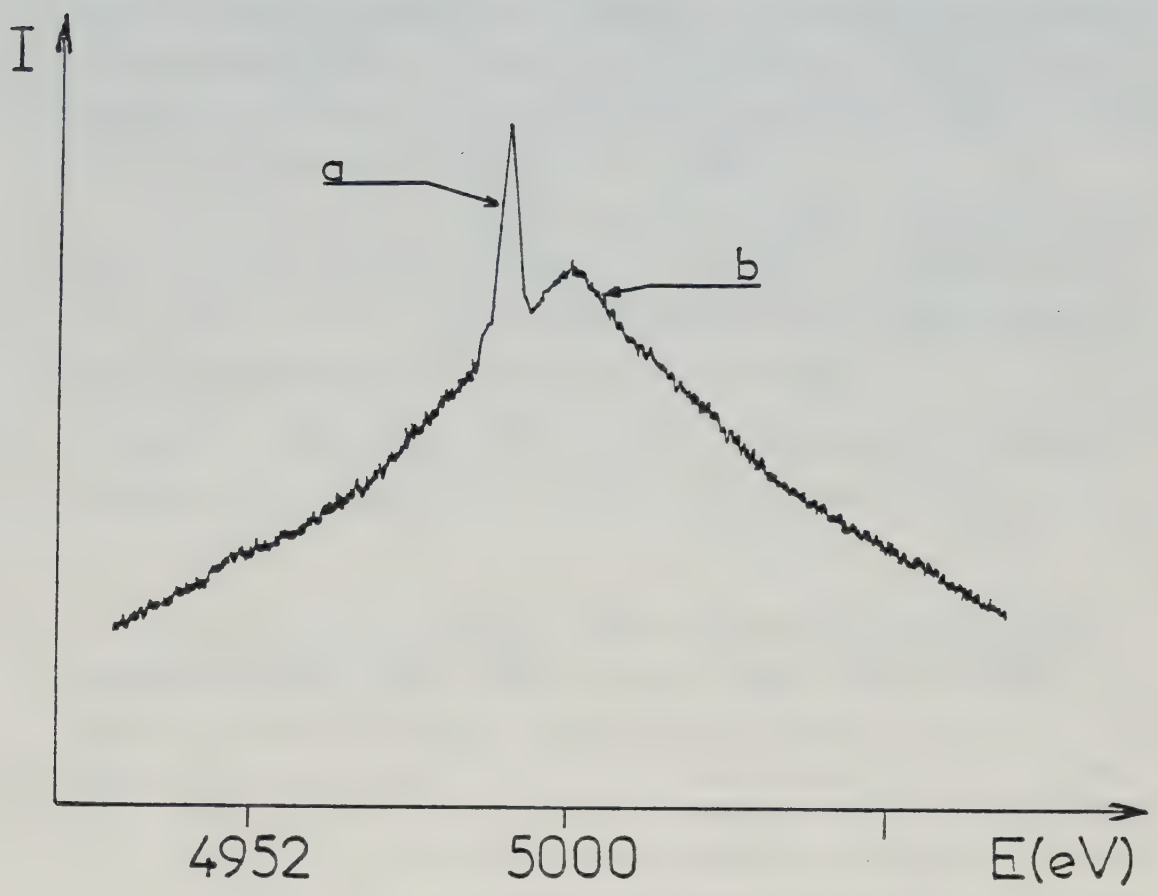


Figure 44 : Cette figure représente la modification de la partie centrale de la distribution d'énergie de la figure 43 (W <0.01eV) quand on règle les plaques déflectrices situées après la chambre de collision pour optimiser l'intensité du pic central de dissociation de N_2^+(b). On a indiqué en abscisse l'énergie cinétique E des ions simplement chargés dans le référentiel du laboratoire. L'énergie cinétique des ions N_2^{++} (pic (a)) s'obtient en multipliant E par 2.

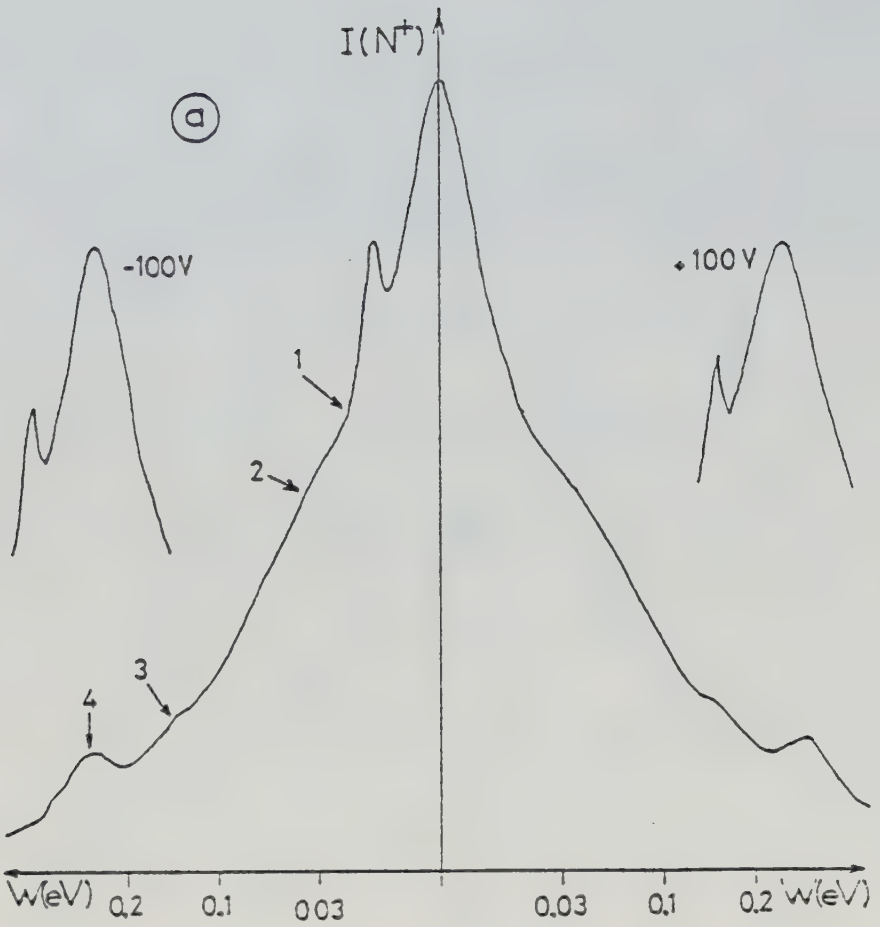
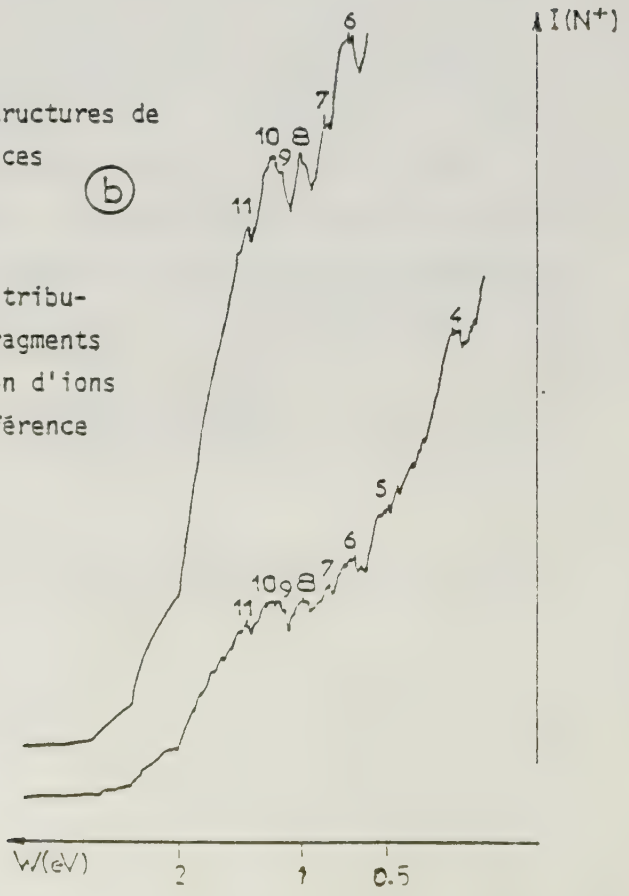


Figure 45 : Confirmation des structures de la figure 43 par trois expériences indépendantes axées sur :

a - la partie centrale

b - la partie arrière de la distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation par collision d'ions N_2^+ (10 keV). On notera la différence d'échelle en W.



L'application d'un potentiel électrostatique de - 500 V à la chambre de localisation ne les fait pas disparaître : elles correspondent donc à des états (pré)dissociatifs de durées de vie plus courtes que 10^{-7}s. On rappelle qu'en appliquant un potentiel U à la chambre de collision on décale l'ensemble de la distribution d'énergie des fragments qui se dissocient dans la chambre de collision de l'énergie U/2. Au contraire, les ions excités dans la chambre et qui se dissocient après celle-ci ne sont pas déplacés en énergie. Les positions énergétiques W mesurées des structures sont données dans le tableau 24.

L'observation du spectre expérimental montre la présence de ruptures de pente dans le fond continu ; leurs positions notées R_1 et R_2 sur la figure 43, sont de 1.93 eV et 2.39 eV; elles correspondent aux écarts énergétiques entre les limites de dissociation

$N(^4S^o) + N^+(^3P)$ et $N(^2D^o) + N^+(^3P)$ d'une part et la première limite de dissociation $N(^4S^o) + N^+(^3P)$ (1.90 eV et 2.40 eV).

Quand on étend le domaine d'investigation en énergie W de la distribution d'énergie des ions fragments, par une variation plus importante de la différence de potentiel appliquée aux bornes du secteur électrostatique, un autre fond continu apparaît (voir figure 46). Il correspond à un courant d'ions fragments de 10 coups/seconde. Il s'y superpose quatre structures de positions énergétiques W élevées, environ 4.7 , 6.3, 6.5 et 8.4 eV. Cette première mesure ne tient pas compte de la perte énergétique du faisceau parent. La largeur de la structure de position énergétique 4.7 eV est six fois supérieure à la largeur instrumentale. Ses raies avant et arrière sont à la précision près de la mesure, symétriques en énergie par rapport au pic central. L'ion N_2^+ étant homonucléaire, on en déduit que la perte énergétique associée à la structure est d'environ 5 eV supérieure à celle du pic central. L'état associé est donc relié à l'une des trois premières limites de dissociation. La symétrie des structures suivantes est plus difficile à établir. Nous pouvons donc observer soit des niveaux excités de N_2^+ se (pré)dissociant en $N^+ + N$, soit des niveaux excités de N_2^{++} se (pré) dissociant en $N^+ + N^+$.

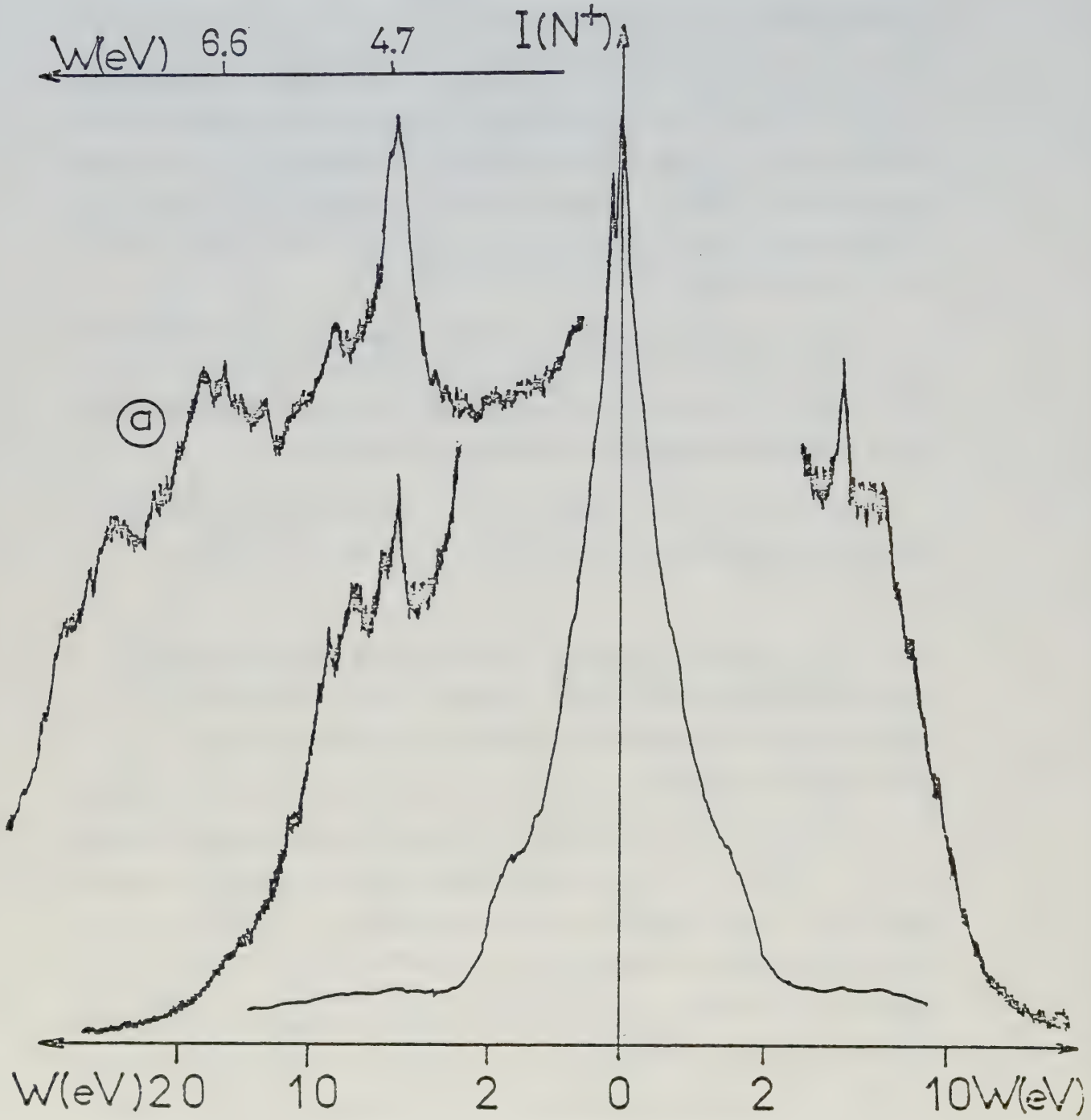


Figure 46 : Distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation par collision d'ions N_2^+ (10 keV) sur de l'hélium pour une exploration en W plus large que celle réalisée sur la figure 43. La courbe notée (a) est un balayage partiel des structures arrières. Son échelle des abscisses est différente de celle du spectre complet. Il apparait plus de structures que pour une énergie de collision de 5 KeV (figure 47 et tableau 25).

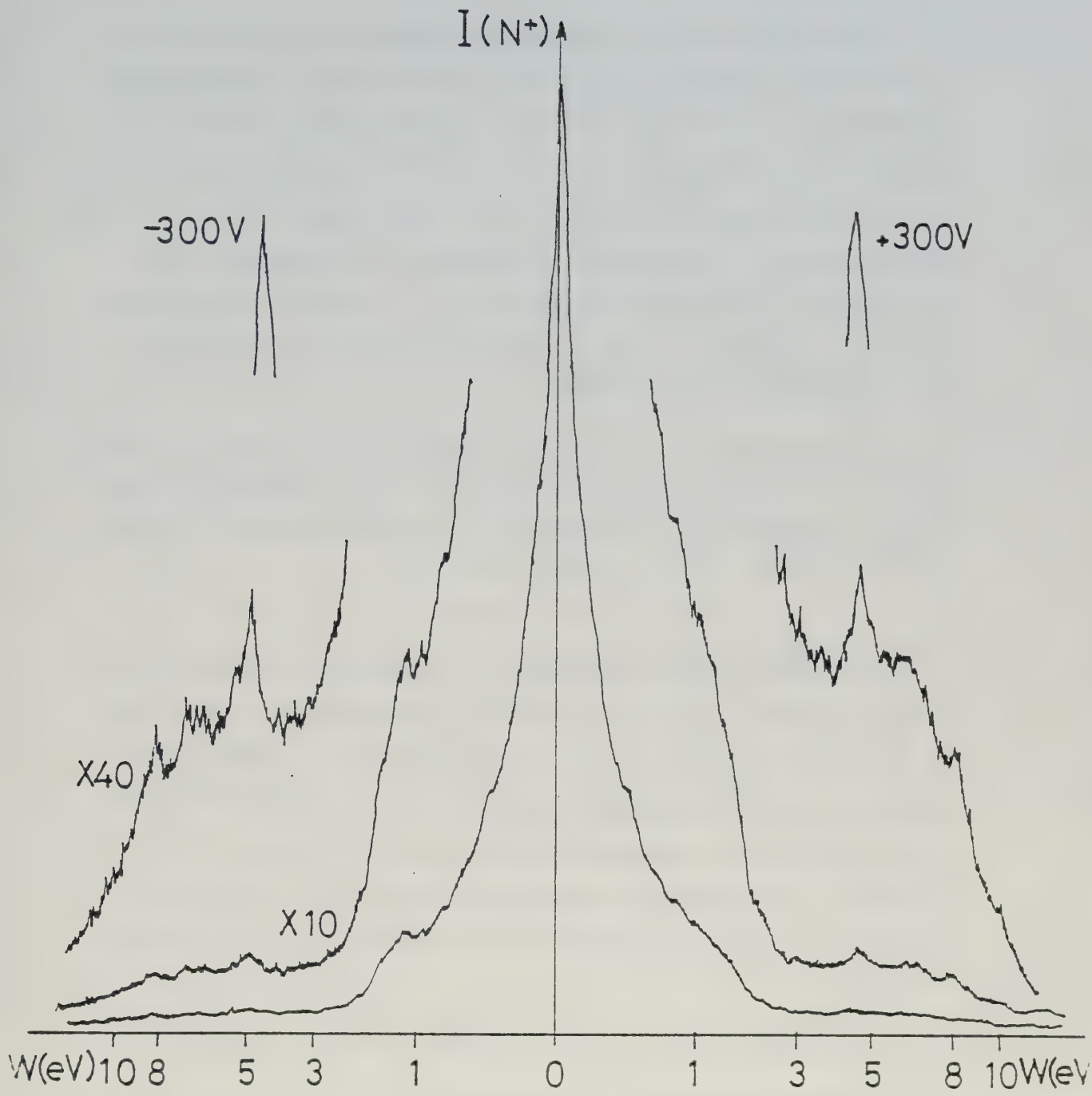


Figure 47 : Distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation par collision d'ions N_2^+ (5 keV) sur de l'hélium. On observe la disparition du pic d'ionisation de N_2^+ tandis que les structures de W élevées sont toujours observées.

Nous avons réalisé une expérience similaire pour une énergie de collision des ions N_2^+ de 5 keV. La distribution d'énergie des fragments N^+ a été reportée figure 47. Le pic fin d'ionisation de N_2^+ a disparu ce qui prouve que la collision ne pourra , à fortiori, former des états prédissociatifs de N_2^{++}. Les structures de positions énergétiques élevées étant toujours là correspondent à des états excités de l'ion N_2^+. Nous avons alors mesuré plus précisément leurs positions W et les pertes énergétiques E_2^* associées qui sont reportées sur le tableau 25. Les structures de position W inférieures à 3 eV apparaissent moins nettement.

Le remplacement de l'hélium introduit dans la chambre de collision par tout autre gaz rare plus lourd et par du deutérium de même masse s'accompagne de l'atténuation des structures de position énergétique comprise entre 4 et 8 eV (figure 48).

Nous avons vu que les ions N_2^+ qui entrent en collision sont vraisemblablement dans les bas niveaux vibrationnels des états X et A. Nous avons essayé de modifier ce peuplement car le mécanisme de la dissociation par collision peut en dépendre fortement. Nous avons réduit au maximum l'énergie des électrons ionisants de la source (jusqu'à 25 eV) sans constater de modification de la distribution d'énergie. Nous avons alors utilisé des réactions de transfert de charge entre l'azote moléculaire et un ion de gaz rare G qui s'effectuent dans la source d'ions:

$$N_2\ (X^1\Sigma_g^+\ ,\ v = 0\ ) + G^+ \longrightarrow N_2^{+*} + G$$

L'énergie libérée par la recombinaison de l'argon (15.755eV) est sensiblement égale à l'énergie d'ionisation de l'azote dans l'état vibrationnel v = 1 de $X^2\Sigma_g^+$. Et pourtant les constantes de vitesse de la réaction :

$$N_2 + A_r^+ \longrightarrow N_2^+ + Ar$$

mesurées sont faibles de l'ordre de $2\ 10^{-12}$ $cm^3\ s^{-1}$ d'après Howorka/117/ et $1.5\ 10^{-11}$ $cm^3\ s^{-1}$ d'après Laudenslager et al/118/. Cet écart d'un

W	E_2^*	$E_1^* + E_2^*$	Position des structures par rapport à N_2 ($X^1\Sigma_g^+$, v =0)	
4.75 ± 0.1	9 ± 3	17 ± 5	29.0 ± 0.1	$N^+(^3P) + N(^4S^0)$
6.4 ± 0.3			30.7 ± 0.3	
6.8 ± 0.3			31.1 ± 0.3	
8.1 ± 0.2	13 ± 4	21 ± 6	32.4 ± 0.2	

TABLEAU 25 : Mesure des positions énergétiques W des structures et des pertes d'énergie cinétique E_2^* par rapport à W = 0. La perte d'énergie associée à W = 0 est E_1^* = (8 ± 2) eV. Toutes les énergies sont exprimées en eV.

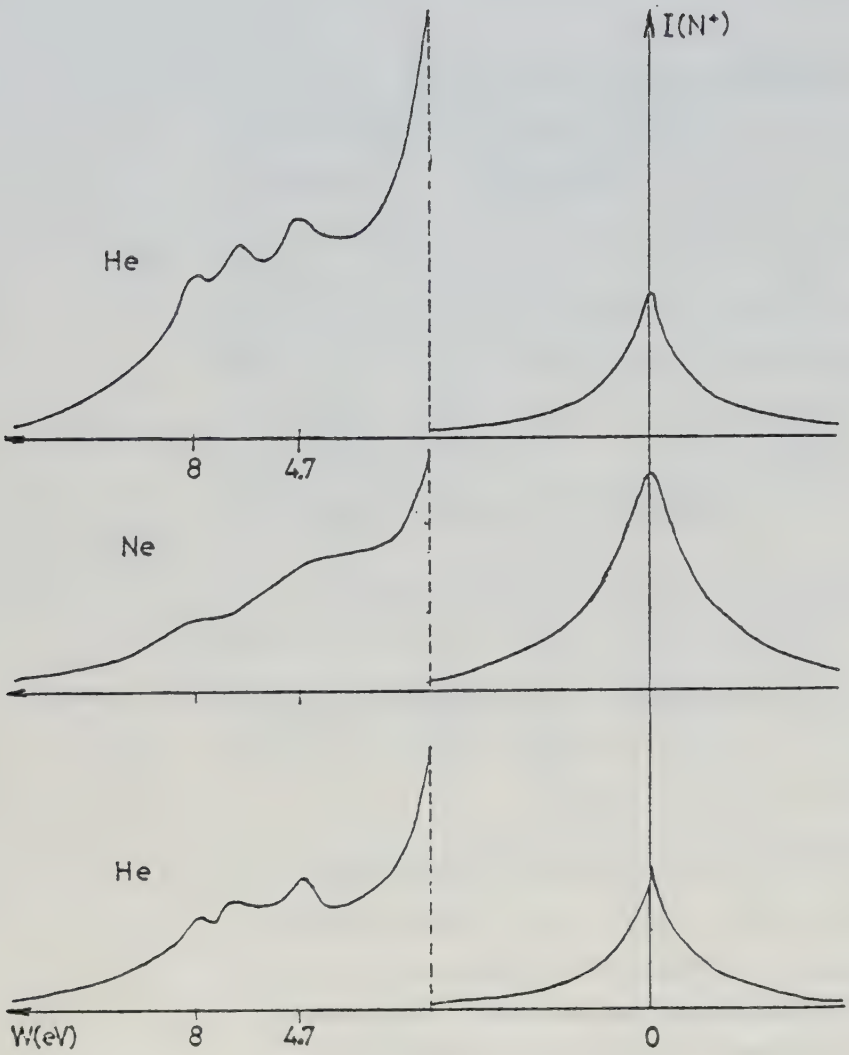
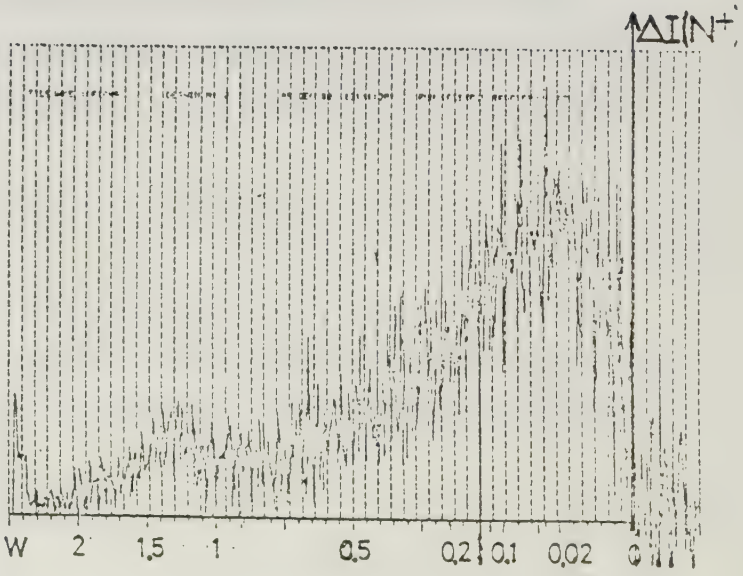


Figure 48 : Atténuation des structures de position énergétique comprise entre 4 et 8 eV, quand la cible d'hélium est remplacée par une cible de néon.

Figure 49 : Différence des distributions d'énergie cinétique des fragments $N^+(N_2)$ et $N^+(N_2, He)$.



ordre de grandeur sur les valeurs mesurées vient de ce que la cinétique de la réaction dépend fortement des pressions relatives d'azote et d'argon. Divers schémas réactionnels conduisant à la formation de ArN^+, ArN_2^+, N_3^+ et N_4^+ expliquent la faible valeur de cette constante de vitesse. De plus , la réaction inverse :

$$N_2^+ (X\ ^1\Sigma_g^+ , v \geqslant 1) + Ar\ (^1S_o) \longrightarrow Ar^+(^2P_{3/2}) + N_2\ (X^1\Sigma_g^+)$$

se produit et $Ar^+\ (^2P_{3/2})$ réagit beaucoup plus lentement que $Ar^+(^2P_{1/2})$/119/ . Après introduction dans la source d'ions de divers mélanges d'azote et d'argon, nous avons obtenu des distributions d'énergie des fragments exactement superposables à celle précédemment obtenue.

La constante de vitesse de la réaction :

$$Ne^+ + N_2 \longrightarrow N_2^{+*} + N_2$$

est très faible, inférieure à 10^{-12} cm^3 s^{-1} /120/. Elle devrait permettre l'ionisation de l'azote dans le niveau vibrationnel v = 12 de l'état $D^2\Pi_g$. La distribution d'énergie des fragments N^+ de dissociation par collision d'ions N_2^+ formés à partir de divers mélanges d'azote et de néon est strictement identique à celle précédemment obtenue.

La réaction de transfert de charge

$$He^+ + N_2 \longrightarrow N_2^{+*} + He$$

a une constante de vitesse plus élevée de 1.2 10^{-9} cm^3 s^{-1} /69/. La distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ de dissociation par collision d'ions N_2^+ formés à partir d'un mélange d'azote et d'hélium diffère de celle correspondant à des ions N_2^+ formés à partir d'azote seul. Le nombre d'ions fragments N^+ comptés par seconde, correspondant à une énergie W nulle étant identique dans les deux cas, nous avons comparé deux spectres dont les pics centraux de même position énergétique ont même hauteur. Ils diffèrent de 5% entre les énergies W 0.02 et 2 eV. La différence des deux spectres apparaît figure 49.

Etat électronique K	v	f_v^K /121/ 26 eV	f_v^K /121/ 59eV	τ (10^{-6}s) /93/	/122/	ce travail
$X\ ^2\Sigma_g^+$	0	0.413	0.261	∞	0.60	0.60
	1	0.036	0.023	long	0.15	0.15
	2	0.0002	0.0001	long	0.05	0.
$A\ ^2\Pi_u$	0	0.112	0.154	16.8	0.09	0.11
	1	0.131	0.179	14.1	0.09	0.11
	2	0.089	0.120	12.1	0.05	0.06
	3	0.046	0.064	10.7	0.01	0.02
	4	0.024	0.033	9.9		0.
	5	0.010	0.014	9.1		0.
$B\ ^2\Sigma_u^+$	0	0.108	0.122			0.
	1	0.014	0.016			0.

TABLEAU 26 : Détermination du peuplement des ions N_2^+ qui entrent en collision.

Nous avons mesuré la position W des structures par rapport à une limite de dissociation non déterminée et les pertes énergétiques E^* du faisceau parent associées. Il est nécessaire de connaître le peuplement initial des ions entrant en collision pour positionner les structures de façon absolue et comprendre les mécanismes d'excitation dissociative.

1 - 2 - Estimation de la composition du faisceau

Nous avons déjà montré que les ions N_2^+ sont vraisemblablement dans les bas niveaux vibrationnels des états X et A. On peut estimer semi-empiriquement les peuplements des ions N_2^+ dans la source Colutron en les supposant formés essentiellement par impact électronique. Le peuplement f_v^K du niveau vibrationnel v de l'état électronique K est de la forme

$$f_v^K = A_K \; q'_{ov} \; (E(\bar{e}) - \varepsilon_{Kv})$$

où - q_{ov} est le facteur de Franck-Condon entre le niveau v = 0 de l'état fondamental de N_2 et le niveau v de l'état électronique K de N_2^+ ;.

- A_K se calcule à partir de la section efficace d'ionisation totale et d'une section efficace d'ionisation partielle connue d'un état de vibration de l'état K que l'on suppose alors identique pour tous les niveaux de vibration ;

- $E(\bar{e})$ est l'énergie cinétique de l'électron ;

- ε_{Kv} est la position énergétique du niveau (K,v) par rapport à l'état fondamental de N_2^+. Le résultat de l'estimation de William B. Maier II /121/ est reporté tableau 26 pour deux énergies cinétiques des électrons (colonnes 3 et 4). On constate que les ions N^+ sont essentiellement formés dans les états $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ et $B^2\Sigma_u^+$. L'état $D^2\Pi_g$ n'est pas excité par impact électronique et l'état $C^2\Sigma_u^+$ représente moins de 0.01 % du faisceau initialement formé. Si l'on estime que l'énergie des électrons ionisant les ions N_2^+ extraits de la source Colutron est de 60 eV, la composition du faisceau à la sortie de notre source est bien représentée par les pourcentages du tableau 26, colonne 7. Pendant leur vol de 4 10^{-6}s jusqu'à la chambre de collision les ions dans les états A,B et C de durées de vie 12, 0.05 et 0.06 µs /93/ radient vers l'état fondamental. Le faisceau qui pénètre dans la chambre de collision est constitué essentiellement d'ions dans les états X et A ;

le peuplement de l'état X par rapport à celui de l'état A est plus important qu'il ne l'était en sortie de source. L'augmentation du peuplement de l'état X se déduit des peuplements initiaux des premiers niveaux vibrationnels des états A et B, de leurs probabilités de transition par unité de temps vers les différents niveaux vibrationnels v" de l'état X et du temps de vol t_o des ions. Rappelons que les probabilités de transition entre les niveaux vibrationnels v' et v" de deux états électroniques se déduisent des recouvrements Franck-Condon $q_{v'v"}$, de la fréquence de la transition ν, du moment de transition électronique R_e et de la durée de vie radiative τ du niveau v' par la relation :

$$A_{v'v"} = (R_e/\tau)^2 \frac{q_{v'v"} \nu^3_{v'v"}}{\sum_{v"} q_{v'v"} \nu^3_{v'v"} R^2_e}$$

Le résultat du calcul apparaît tableau 26, colonne 7, en bon accord avec un calcul analogue effectué par Moran /112/ pour un temps de vol des ions plus long.

Cette estimation n'est que partiellement exacte puisqu'elle néglige les phénomènes d'autoionisation des états de Rydberg de N_2. Carbonneau et Marmet /123/ ont en effet observé le peuplement, par impact d'électrons de 15 à 25 eV, d'états de Rydberg de N_2, de nombre quantique principal 5 et 6, convergeant vers l'état $A^2\Pi_u$. L'autoionisation de ces états de Rydberg augmente le peuplement de l'état A par rapport à celui de l'état X. D'autre part, il faut tenir compte du peuplement par impact électronique d'états très excités qui se désactiveraient par cascades successives vers les états X et A. Il existe aussi trois états quartets de N_2^+, $^4\Sigma_u^+$, $^4\Sigma_u^-$ et $^4\Delta$ dans le domaine énergétique compris entre 21 et 26 eV. Ces états, ainsi que les hauts niveaux de vibration de l'état $A^2\Pi_u$, interviennent dans les mécanismes de formation de N_3^+ /121, 124/

$$N_2^+ + N_2 \longrightarrow N_3^+ + N$$
$$\hookrightarrow N^+ + N + N_2$$

La probabilité de présence dans la source d'ions N_2^+ dans des états quartets n'est pas encore connue avec exactitude. Elle dépend en outre des conditions du plasma. Nous discuterons ultérieurement de la contribution de ces états aux spectres de dissociation par collision.

Il est important de rappeler que nous utilisons une source d'ions à"plasma" . Afin de minimiser la dispersion en énergie des ions, nous sommes obligés de travailler avec une pression relativement élevée dans la source. Il est difficile de faire varier de façon continue les différents paramètres de régulation du fonctionnement de la source tout en maintenant une faible dispersion énergétique. Il est probable que les divers mécanismes de relaxation de l'énergie interviennent. C'est d'autant plus certain pour les ions N_2^+ qui, relativement lourds et produits par impact électronique avec une énergie cinétique quasi nulle, vont être piégés dans la source pendant environ 10^{-6} s. Les différents mécanismes de relaxation de l'énergie vont avoir tendance à stabiliser les ions moléculaires dans les niveaux de vibration v = 0 des états électroniques. Il ne nous a pas été possible dans le cadre de ce travail d'utiliser une source à impact d'électrons d'énergie contrôlée de type Nier.

On peut rappeler que la réaction de transfert de charge :

$$N_2^+(X^2\Sigma_g^+,\ v'_o=0,1,2,3) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v''_o=0) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, v') + N_2(X^1\Sigma_g^+, v'')$$

présente une section efficace très supérieure à 10 $\mathring{A}^2$ pour une énergie de collision inférieure à 2 eV /125/.

Quand on effectue un transfert de charge entre l'ion He^+ et la molécule d'azote, la présence de nombreux partenaires de collision (N_2, N_2^*, N_2^+, He, He^*, He^+) complique la situation . Nous avons discuté dans le troisième chapitre des différents mécanismes intervenant dans le transfert de charge. Si l'on admet que le transfert de charge peuple essentiellement l'état C (pour 90% dans le niveau v=3 et 10% dans le niveau v = 4 /82/), la radiation rapide de cet état va peupler les niveaux vibrationnels 0, 1, 3, 8 dans les proportions 31%, 16%, 15% et 15%. Le faisceau d'ions N_2^+ provenant de la désactivation radiative de l'état C a donc une composition différente de celle du faisceau d'ions N_2^+ formés par impact électronique (composition donnée dans le tableau 26). La relaxation ultérieure de l'énergie peut atténuer cette différence.

1 - 3 - Transformation des spectres expérimentaux

La transformation de la distribution d'énergie cinétique des fragments mesurée s'effectue comme exposé au paragraphe VI du premier chapitre. La détermination de l'évolution de la largeur des raies discrètes correspondant à des valeurs de W entre $5\ 10^{-4}$ et 10 eV (figure 50) montre que pour des valeurs de W supérieures à 0.01 eV, la section efficace $\sigma(E)$ de dissociation d'ions N_2^+ , d'énergie cinétique 5 keV, par collision sur de l'hélium, à angle nul et à 180°, différentielle en énergie cinétique du fragment N^+ dans le référentiel du laboratoire (figure 51) s'obtient à partir du spectre expérimental en multipliant l'ordonnée de celui-ci par un terme $W^{-\alpha}$ où α est voisin de 1. Rappelons que l'énergie cinétique du fragment N^+ est reliée à l'énergie W par la relation :

$$E = \frac{E_o}{2} \pm \sqrt{W\,E_o} + \frac{W}{2}$$

On peut donc déduire de $\sigma(E)$ la section efficace différentielle en énergie W , $\sigma(W)$ par la relation :

$$\sigma(W) = \sigma(E)\,\frac{dE}{dW}$$

Soit $$\sigma(W) = \sigma(E)\sqrt{\frac{E_o}{W}}$$

Cette section efficace, d'abscisse linéaire en W est reportée sur la figure 52. Elle comporte deux pics larges centrés sur 1.2 eV et 7 eV, en accord avec les observations de Seibt /113/. Il s'y superposent les structures de positions 4.7, 6.4, 6.8 et 8.1 eV que nous avons pu attribuer à des états excités de N_2^+. Les structures d'énergie W inférieure à 2 eV qui n'apparaissent que comme des ruptures de pente dans le spectre expérimental sont mises en valeur par la transformation instrumentale. Le bruit statistique est inférieur à la largeur du trait.

2 - Rappel des résultats expérimentaux obtenus sur les états excités de N_2^+ par spectroscopie optique et électronique.

Les résultats que nous avons obtenus peuvent être comparés aux travaux d'impact électronique en particulier à ceux de Wankenne et coll./126/ qui ont déterminé les courbes d'efficacité d'apparition

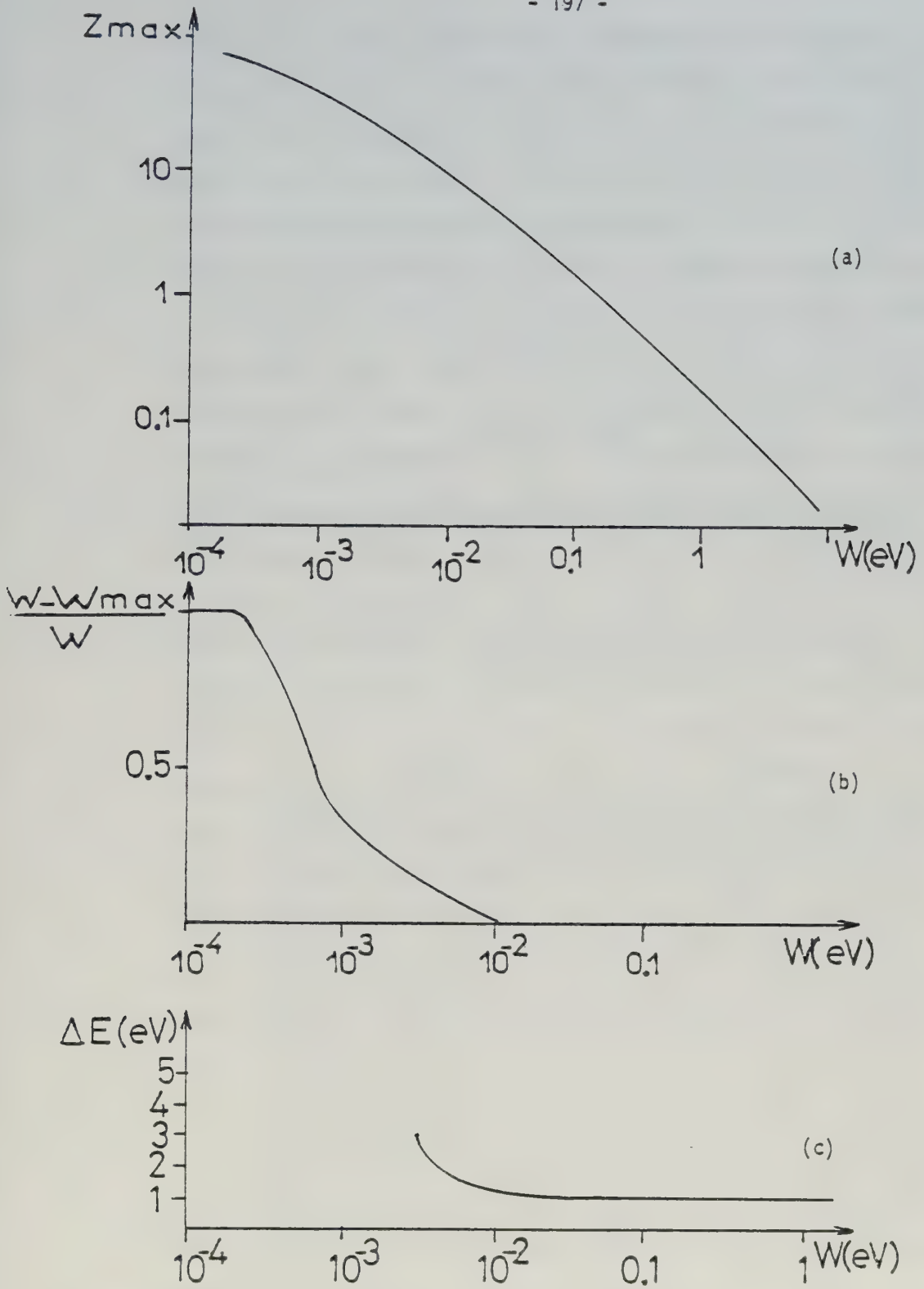


Figure 50 : Etude de l'évolution de raies de prédissociation "fictives" (a - hauteur, b - déplacement relatif du maximum , c - largeur) avec la position énergétique W de l'état pour déterminer la correction instrumentale qui transforme la distribution expérimentale d'énergie cinétique E du fragment en section efficace de dissociation par collision différentielle en E.

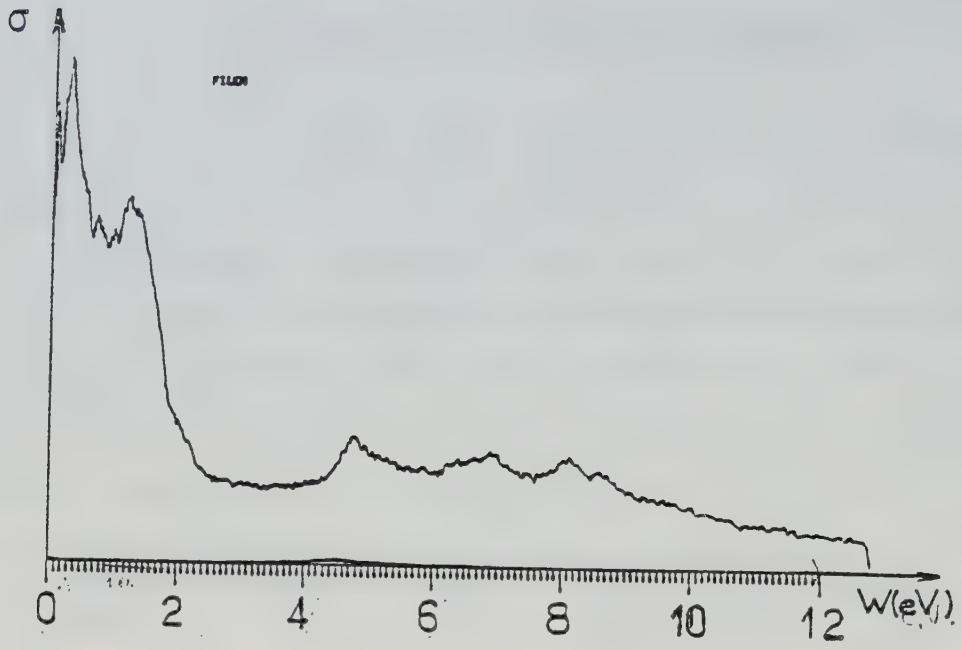


Figure 52 : Section efficace des dissociation par collision à angle nul des fragments N^+ de N_2^+ , différentielle en énergie.

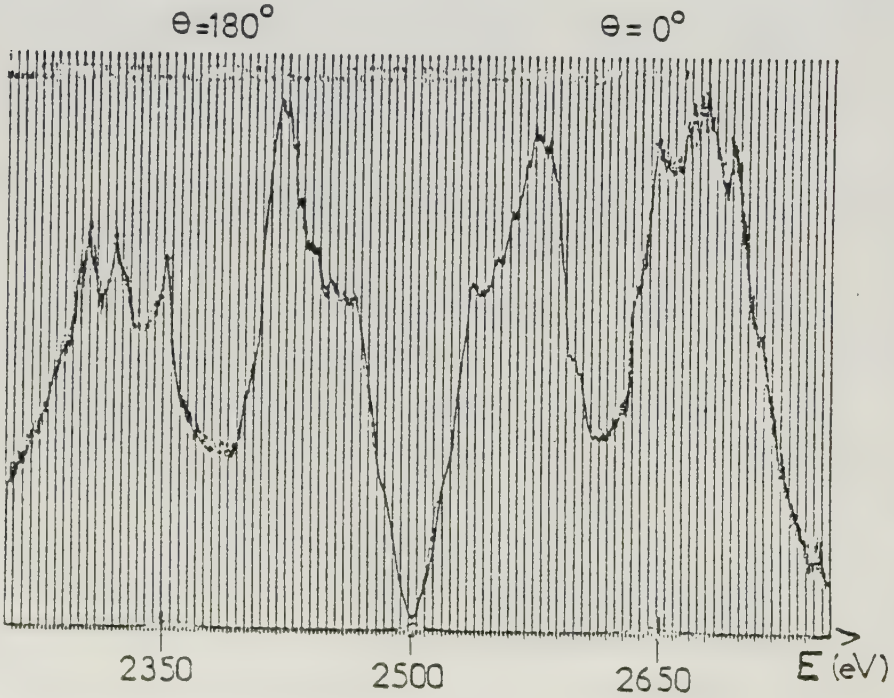


Figure 51 : Section efficace de dissociation par collision d'ions N_2^+ d'énergie cinétique 5 keV sur une cible d'hélium à angle nul et à 180°, différentielle en énergie E du fragment N^+ dans le référentiel du laboratoire (et en impulsion du fragment N^+ dans le référentiel du centre de masse).

des ions N^+ de N_2. Ces courbes, obtenues par une série de lissages et différentiations très méticuleux, montrent que l'état $C^2\Sigma_u^+$ est atteint et qu'une série de transitions sont effectuées vers différents états électroniques présentant des maxima de probabilité vers 26.5, 27.5, 28.2 et 29 eV. Le maximum à 26.5 eV est évidemment corrélé à la première limite de dissociation $N^+(^3P) + N(^4S)$ et correspond donc à une énergie W de 1.8 eV si l'électron éjecté n'emporte pas d'énergie. Nos sections efficaces différentielles en W présentant des analogies avec celles observées par Kollman/ 127/ et Locht et Schopman /128/ . Cette dernière distribution présente aussi des structures plus fines dues à des prédissociations. Il semblerait donc que les mêmes états soient atteints par impact électronique dissociatif ou lors de la dissociation d'ions moléculaires rapides par collision sur une cible d'hélium. La similitude s'explique partiellement par le fait que les distances internucléaires de N_2 et N_2^+ sont respectivement 1.10 et 1.12 Å . D'autre part, les distributions angulaires des ions N^+ observées par Kollmann sont isotropes ce qui s'interprète si l'on suit les règles de sélection de Dunn/103/ comme des transitions $\Sigma_g^+ \rightarrow \Sigma_g^+$, des superpositions de transitions Σ_u^+ , Π_u et Δ_g ou évidemment comme des transitions vers des états prédissociatifs de durées de vie plus grandes que la période de rotation. De même , en excitant l'azote moléculaire par des électrons de 45 eV d'énergie, Hamnet et Stoll /129/ ont observé, en plus des transitions vers les états X, A et B de N_2^+, les transitions vers trois états situés à 29, 37 et 40 eV. Ainsi que le remarquent ces auteurs, leurs résultats sont en mauvais accord avec les travaux de spectroscopie de photo-électron que nous allons décrire.

Gardner et Samson /130/ observent un spectre de photoélectron de N_2 présentant trois maxima situés vers 29, 37 et 39.8 eV. Cette dernière valeur est associée à une transition vers un état $^2\Sigma_g^+$ formé par l'extraction d'un électron σ_g 2s de N_2. Leur spectre de photoion présente trois maxima situés à 2, 5 et 8 eV. Les interprétations proposées par Gardner sont différentes de celles de Potts et William /131/ qui observent des potentiels d'ionisation de N_2 situés à 28.8, 32.8 et 36.6 eV. Les travaux les plus récents de Krummacher, Schmidt et Wuilleumier/ 132/, qui utilisent des photons d'énergie comprise entre 44 et 65 eV, montrent toute une série de structures fines. Elles ont été comparées aux calculs théoriques de Schirmer et coll./133/ et Herman et coll /134/ effectués dans

état $C^2\Sigma_u^+$		Résultats Réf. /98/		Résultats Réf. /80/		Ce travail	
v	W (eV)		W (eV)		W (eV)		W (eV)
						1	0.013
3	0.044	a	0.048	*	0.03	2	0.04
		b	0.110			3	0.15
4	0.289	c	0.235	a	0.27	4	0.26
		d	0.334				
		f	0.428				
5	0.530	h	0.636	b	0.55	5	0.53
6	0.767	i	0.800	c	0.73	6	0.71
		j	0.898			7	0.84
7	1.000	k	0.999	d	0.98	8	0.99
						9	1.13
8	1.228	l	1.298	e	1.19	10	1.24
						11	1.35
9	1.452	m	1.500	f	1.44		
10	1.670						
11	1.883	n	1.830				

TABLEAU 24 : Comparaison des positions énergétiques W des structures observées dans la distribution d'énergie de la figure 43 aux positions énergétiques des niveaux vibrationnels de l'état C et aux résultats des expériences de dissociation unimoléculaire /98/ et par collision /80/ d'ions N_2^+ rapides.

le cadre de la théorie du "shake up " . La bande à 29 eV est interprétée comme une ionisation de l'orbitale $2\sigma_g$. La bande située entre 36 et 38 eV présente une série de structures ; la comparaison avec nos résultats est délicate puisque les précédents travaux ne concernent pas uniquement des états dissociatifs et que l'on ne connait pas exactement l'énergie de l'électron éjecté.

3 - Interprétation

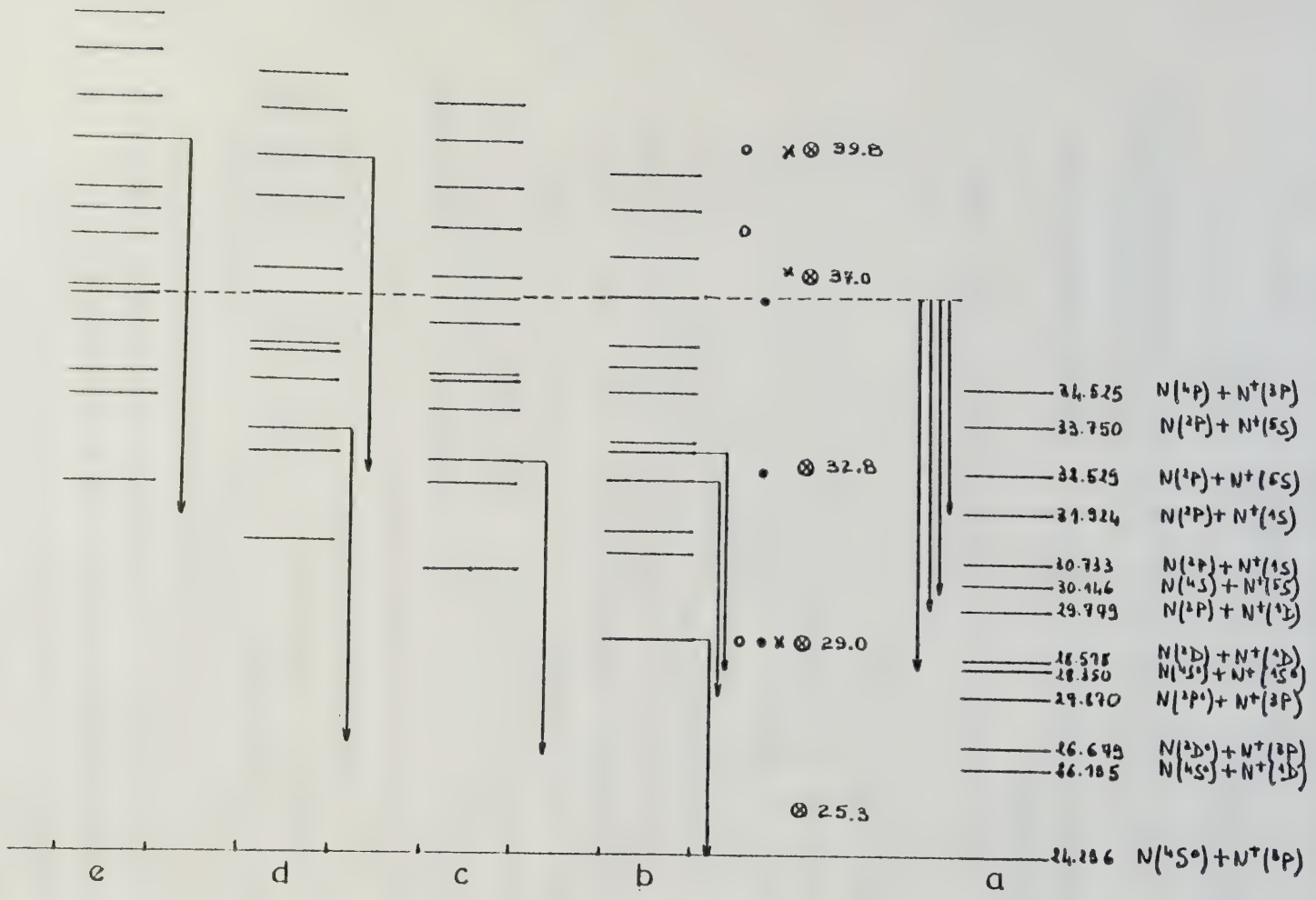
3 - 1 - Structures de positions énergétiques W inférieures à 2 eV

Sur le spectre expérimental (figure 44) ont été reportées les positions énergétiques W

a- des structures mesurées par les précédents auteurs /80/ ;

b- des états prédissociatifs observés lors de l'étude de la dissociation unimoléculaire de N_2^+ /98/ ;

c- des niveaux vibrationnels v = 3 à 17 de l'état $C^2\Sigma_u^+$ repérés par rapport à chacune des trois premières limites de dissociation. Les positions énergétiques des niveaux v = 3 à 11 ont été déterminées à partir des chaleurs de dissociation de N_2 et de N_2^+, du potentiel d'ionisation de N ($^4S^o$) et des longueurs d'onde des raies de désactivation optique de l'état C /98/. Les positions des niveaux vibrationnels v = 12 à 17 ont été extrapolées à partir des travaux de spectroscopie de photoélectron d'Åsbrink/135/. Les structures que nous observons pourraient être la superposition des niveaux vibrationnels de l'état C se prédissociant vers différentes limites de dissociation et des états métastables de durées de vie inférieures à 10^{-7} s observés par Fournier et al/98/ dont nous avons déjà essayé de donner une interprétation (partie discussion du chapitre 3). Cependant on pourrait établir des associations différentes des raies avant et arrière si les pertes énergétiques du faisceau d'ions N_2^+ varient beaucoup à cause de l'excitation de la cible. Une interprétation rigoureuse de ces structures serait plus aisée si l'on dissociait le lieu d'excitation des ions du lieu d'observation de leurs fragments en adoptant à l'appareillage actuel une deuxième chambre ou un jet de gaz cible. Rappelons que nous avons pu estimer que les durées de vie des états que nous observons sont inférieures à 10^{-7} s ce qui est compatible avec les autres résultats expérimentaux du tableau 24.



o Hamnett, Stoll, Brion (1976) (e - 2 e) /129/

• Potts, William (1973) (photoélectron He II) /131/

x Gardner, Samson (1974) (photoion et photoélectron) /130/

(x) Kronebusch, Berkowitz (photoion) /136/

Tableau 27 : Positionnement des structures observées (b : 4.75 eV, c : 6.4 eV, d : 6.8 eV, e : 8.1 eV) par rapport aux différentes limites de dissociation (a) ainsi que des mesures d'états excités de N_2^+ obtenues par d'autres techniques expérimentales.

3 - 2 - Structures de position énergétique comprise entre 4 et 8 eV

L'incertitude de 2 eV sur l'énergie interne initiale de l'ion N_2^+ jointe à l'incertitude de 3 eV sur la perte énergétique du faisceau parent ne permet pas de rattacher telle ou telle structure à telle ou telle limite de dissociation et donc de déterminer univoquement leur position énergétique par rapport à N_2 ($X^1\Sigma_g^+$, v = 0). Sur le tableau 27, nous avons reporté (de droite à gauche) :

a- la position énergétique des treize premières limites de dissociation de N_2^+ ;

b- les positions énergétiques de la structure (W = 4.7 eV) supposée reliée successivement à chacune des limites de dissociation .

c, d, e - les positions énergétiques des structures (W= 6.4,6.8,8.1eV) supposées reliées successivement à chacune des limites de dissociation. Nous avons rappelé dans le paragraphe 2 les résultats expérimentaux obtenus par d'autres techniques et comparables à nos résultats : les positions des structures sont indiquées par différents symboles.

Première hypothèse :

On remarque une coïncidence surprenante. Un état métastable situé à 36 eV qui serait corrélé aux quatre limites de dissociation

$$N^+(^1S) + N(^2P)$$
$$N^+(^5S) + N(^4S)$$
$$N^+(^1D) + N(^2P)$$
$$\begin{cases} N^+(^1D) + N(^2D) \\ N^+(^1S^o) + N(^4S^o) \end{cases} \quad \text{ou}$$

donnerait des fragments dont les 4 énergies cinétiques sont celles que nous avons mesurées. Cet état a déjà été observé en spectroscopie de photoélectron /131/ et en ionisation dissociative /129//

Deuxième hypothèse :

Les quatre structures correspondraient à quatre états métastables de N_2^+ dont les positions énergétiques au dessus de l'état fondamental de l'azote s'échelonnent de 29 à 40 eV. Remarquons

qu'aucun de ces états n'est encore ressorti explicitement de calculs théoriques. Kronebusch et Berkowitz /136/ ont mesuré l'intensité des fragments N^+ de photoionisation de N_2 en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Ils observent quatre seuils de photoionisation dissociative situés à 25.3, 29.0, 32.8, 37.0 et 39.8 eV. Il est possible en combinant ces valeurs à nos mesures de W de définir différentes limites de dissociation (cf tableau 2). On pourrait corréler le seuil de photoionisation situé à 29 eV à la première limite de dissociation ce qui correspondrait à notre mesure de l'énergie cinétique des fragments, W, de 4.75 eV. Le seuil de photoionisation à 32.8 eV corrélé aux limites $N(^2P) + N^+(^3P)$, $N(^2D) + N^+(^3P)$, $N(^4S) + N^+(^1D)$ interprèterait nos mesures de W 4.74, 6.4 et 6.8 eV. Le seuil de photoionisation à 39.8 eV corrélé aux limites $N(^2P) + N^+(^5S)$ et $N(^2P) + N^+(^1S)$ serait en accord avec nos mesures de W 6.8 et 8.1 eV.

3 - 3 - Comparaison de la section efficace expérimentale aux sections efficaces d'excitation électronique calculées :

Nous avons donné, dans l'introduction de ce chapitre, l'expression de la section efficace de transition électronique par collision, de l'état i vers l'état f, en fonction du moment de transition $M_{i \rightarrow f}$ (page 100). Cette expression calculée dans l'approximation de Born est aussi valable d'après Russek /112/, pour les énergies de collision intermédiaires. L'expression de $M_{i \rightarrow f}$ est complexe. Dans l'hypothèse où l'expression sous la deuxième intégrale est indépendante de la distance internucléaire r_{AB}, $M_{i \rightarrow f}$ s'écrit plus simplement :

$$M_{i \rightarrow f} = M_e \int \chi^{v_i} (\overrightarrow{r_{AB}}) \chi^{v_f} {}^{*} (\overrightarrow{r_{AB}}) \; d\overrightarrow{r_{AB}}$$

On appelle M_e, moment de transition électronique, par analogie au moment de transition dipolaire électrique de l'impact photonique. La section efficace d'excitation électronique est ainsi proportionnelle au recouvrement Franck - Condon des fonctions d'onde vibrationnelles initiales et finales de l'ion moléculaire. La normalisation correcte

.../...

des fonctions d'onde vibrationnelles (voir annexe 2) permet de définir M_e sans ambiguïté. Nous supposerons M_e indépendant du transfert d'énergie E^* au cours de la collision.

La figure 53 montre quatre distributions d'énergie cinétique W théoriques pour des transitions de chacun des quatre premiers niveaux de vibration d'un état électronique stable (v = 0, 1, 2, 3) vers un état électronique dissociatif. Les fonctions d'onde de l'état vibrationnel initial et les fonctions d'onde du continuum ont été tracées. Le nombre d'oscillations du recouvrement Franck - Condon traduit le nombre de noeuds de la fonction vibrationnelle initiale. La figure 54 présente le cas où l'excitation électronique s'effectue à la fois vers la partie attractive et répulsive d'un état électronique. Seul le facteur de Franck - Condon vers la partie répulsive de la courbe de potentiel a été tracé. L'échelle des ordonnées, E, est repérée par rapport au minimum de la courbe de potentiel de l'ion. L'échelle en W a pour origine $(D_o - E_v)$ où D_o est l'énergie de dissociation de l'ion et E_v la position du niveau de vibration v. La coupure nette de la distribution en énergie W s'explique par la discontinuité due aux transitions vers les états liés.

Pour interpréter la section efficace d'excitation électronique que nous avons déduite des résultats expérimentaux (figure 52), il faudrait effectuer le recouvrement Franck - Condon des différents niveaux vibrationnels des états X et A de N_2^+ peuplés au moment de la collision vers tous les états électroniques pouvant donner des fragments de dissociation. Il faudrait ensuite sommer ces recouvrements en les pondérant par les peuplements initiaux des différents niveaux. Si le résultat obtenu n'est pas en accord avec la section efficace expérimentale, il faudrait effectuer un ajustement déterminant les moments de transition relatifs. Nous avons utilisé un modèle plus réaliste qui suppose que les états électroniques préférentiellement atteints durant la collision sont les plus proches énergétiquement. Les peuplements relatifs des états électroniques doublets ont déjà été discutés. D'après Moran /122/ le peuplement initial des états quartets est faible. Leur section efficace de dissociation par collision importante pour une énergie de collision de 300 eV, diminue rapidement pour des énergies de collision croissantes. Nous avons

.../...

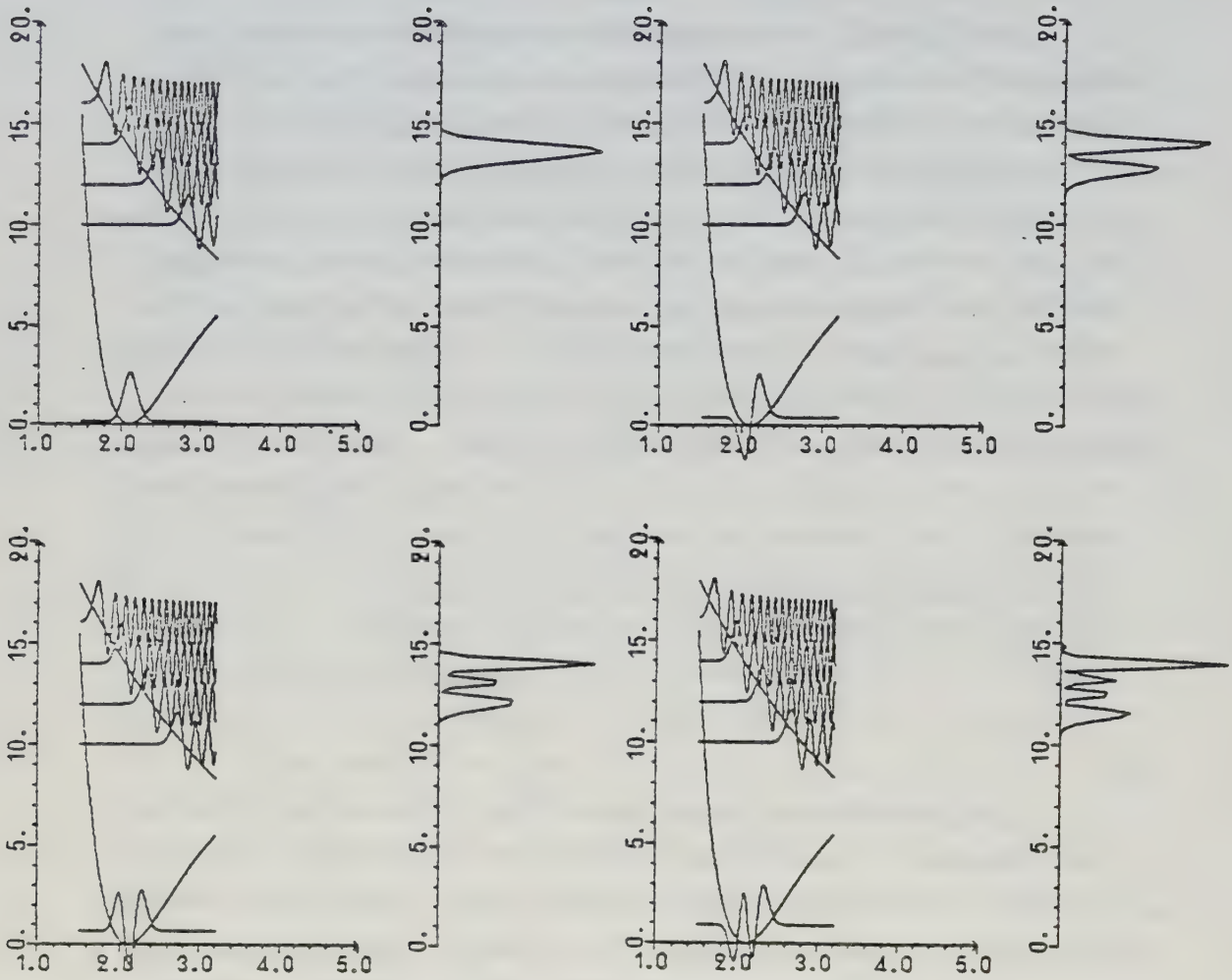


Figure 53 : Distributions de la perte d'énergie E^* pour des transitions s'effectuant à partir de chacun des quatre niveaux de vibration de l'état fondamental vers un état répulsif. Les distributions en W s'obtiennent par soustraction de la chaleur de dissociation de l'état initial.

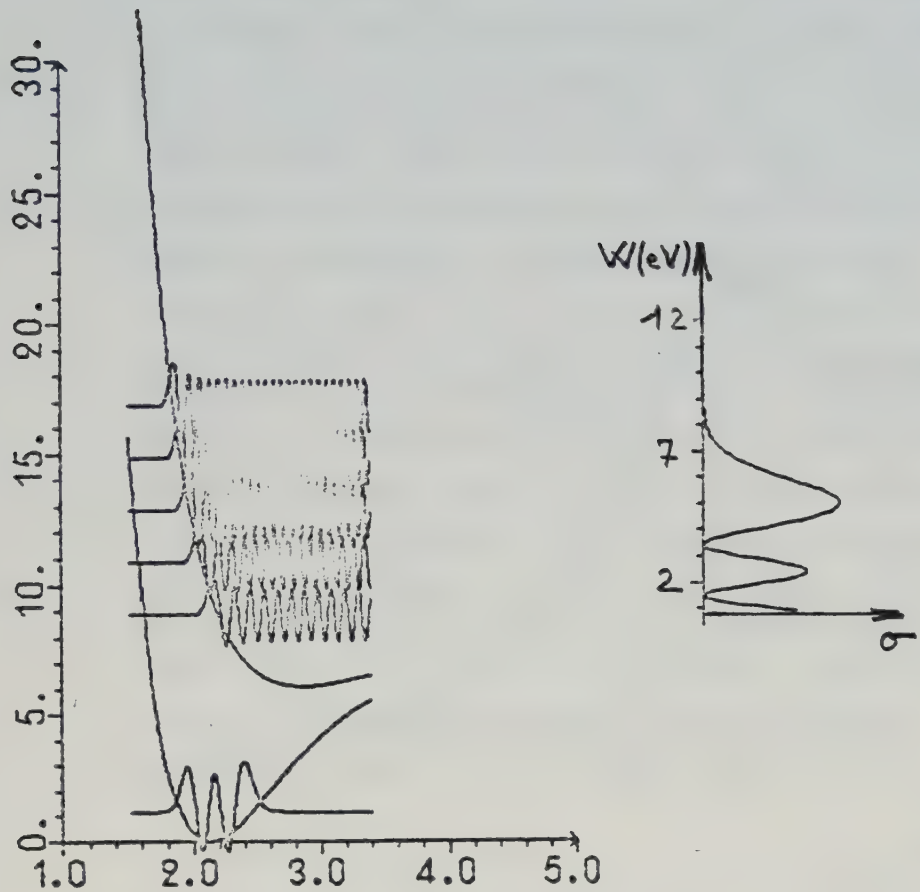


Figure 54: Distribution d'énergie cinétique pour la transition ($X^2\Sigma_g^+$, v = 8) vers la partie répulsive de l'état $D^2\Pi_g$.

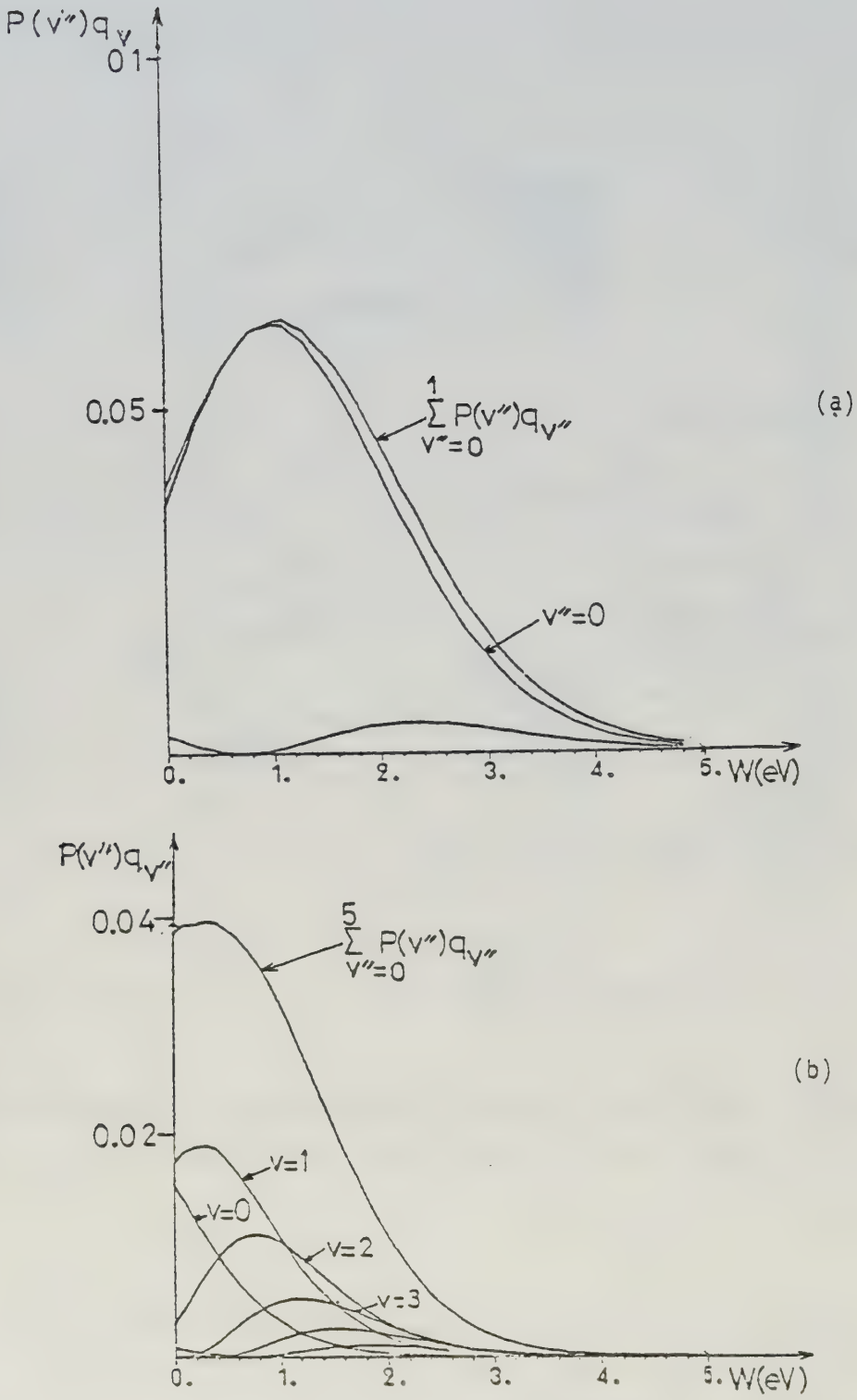


Figure 55 : Distributions d'énergie cinétique des transitions :

a - $X^2 \Sigma_g^+$ (v = 0,1) $\longrightarrow$ $D^2\Pi_g$

b - $A^2 \Pi_u$ (v = 0,1, 2, 3, 4, 5) $\longrightarrow$ $D^2\Pi_g$

pondérées par les peuplements initiaux.

donc calculé les distributions énergétiques à partir des recouvrements Franck - Condon de l'état X $^2\Sigma_g^+$ dans ses deux premiers niveaux vibrationnels et de l'état A $^2\Pi_u$ dans ses six premiers niveaux vibrationnels vers la partie répulsive de l'état D $^2\Pi_g$. L'ordre de grandeur des maxima des recouvrements Franck - Condon à partir des niveaux v = 0 est le même : 0.07 pour l'état X et 0.04 pour l'état A. On peut comparer ces résultats aux sections efficaces totales de dissociation d'ions N_2^+ d'énergie cinétique 5 KeV mesurées par Moran /122/ qui sont de 1.75 $\mathring{A}^2$ quand les ions N_2^+ sont dans l'état X et de 1.9 $\mathring{A}^2$ quand ils sont dans l'état A. Les différentes distributions d'énergie cinétique des fragments pondérées par le peuplement relatif de chaque niveau vibrationnel puis sommées sont reportées sur la figure 55 - a pour l'état X et sur la figure 55 - b pour l'état A. Leur allure est différente : le recouvrement Franck - Condon X ⟶ D présente un maximum pour une énergie W de 1.2 eV tandis que le recouvrement Franck - Condon X ⟶ A présente un plateau pour les valeurs W comprises entre 0 et 0.4 eV. L'état X étant quatre fois plus peuplé que l'état A, la somme de ces deux contributions reproduit assez correctement la distribution expérimentale qui présente un maximum vers 1.2 eV.

Nous avons déjà montré qu'une partie des structures qui apparaissent dans la zone centrale de la section efficace expérimentale est attribuable à l'excitation X $^2\Sigma_g^+$ ⟶ C $^2\Sigma_u^+$. Les facteurs de Franck - Condon correspondants ont été calculés par de précédents auteurs /93/. Ils varient de 0.13 à 0.09 quand le niveau de vibration de l'état C varie de 3 à 7. Il faut donc admettre un moment de transition électronique M_e plus faible vers l'état C que vers l'état D pour l'énergie de collision de 5000 eV.

La forme de la courbe de potentiel de l'état $^2\Pi_u(2)$ est très particulière puisqu'elle présente un méplat, partie de la courbe de potentiel à pente presque nulle, centrée sur une distance internucléaire voisine de celle du 1er niveau vibrationnel de l'état A $^2\Pi_u$. On s'attend donc à une dépendance énergétique particulière du recouvrement Franck - Condon de l'état A $^2\Pi_u$ vers l'état $^2\Pi_u(2)$. Celui-ci présente en effet essentiellement deux pics centrés l'un sur 1.5 eV, l'autre sur 1.8 eV de hauteurs 0,46 et 0,26 (voir figure 56), ce qui ne correspond pas à l'observation expérimentale. Par contre, si l'état

.../...

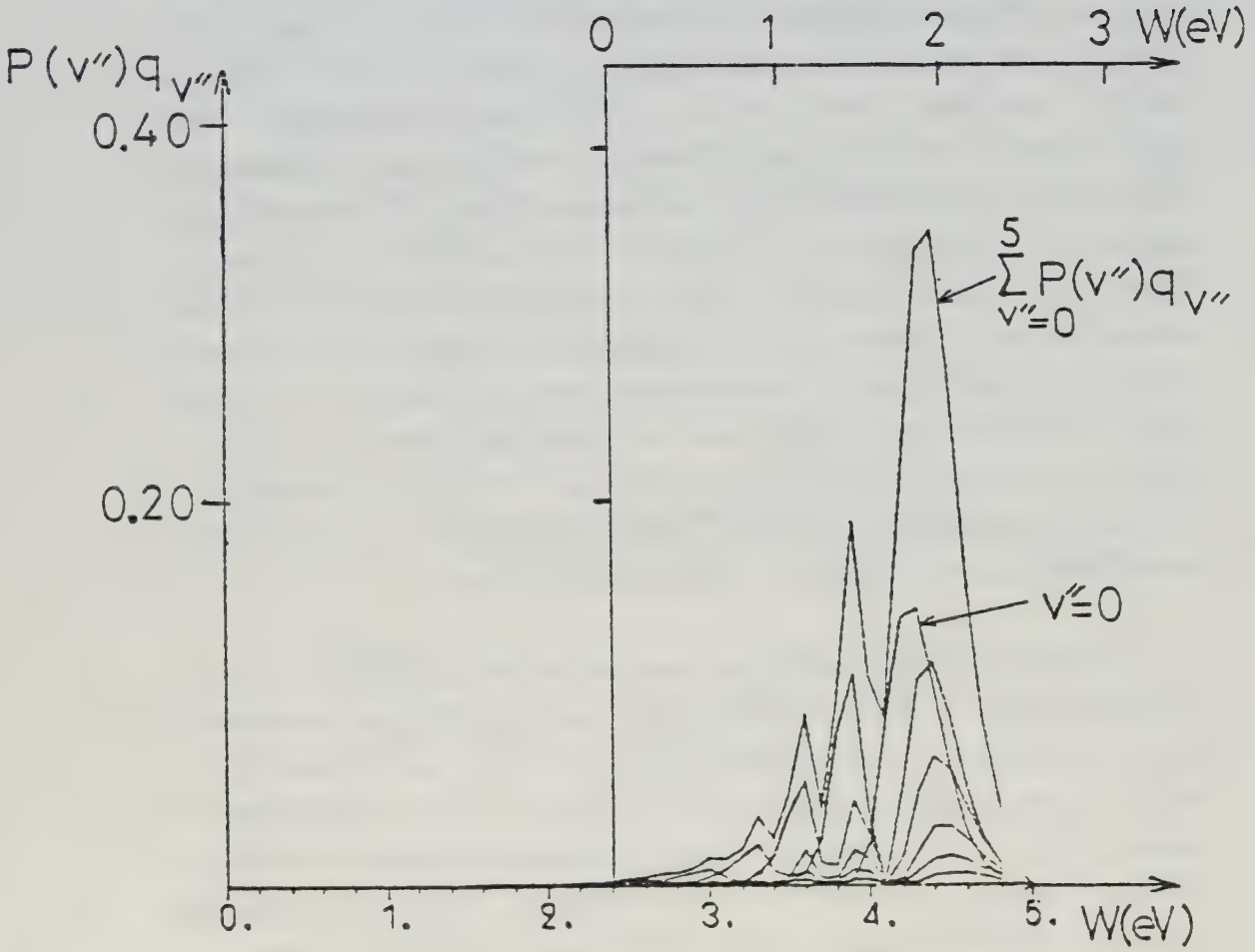


Figure 56 : Distribution d'énergie cinétique associée à la transition :
$A^2\Pi_u$ (v = 0,1,2,3,4,5) $\longrightarrow$ $^2\pi_u(2)$.
L'abscisse inférieure suppose que la limite de dissociation est $N^+(^3P) + N\ (^4S^o)$. L'abscisse supérieure correspond à la limite $N^+\ (^3P) + N\ \ (^2D)$.

$^2\Pi_u$ (2) était perturbé par un état électronique relié à la première limite de dissociation, en particulier par couplage radial à l'état A $^2\Pi_u$, les positions des structures du facteur de Franck - Condon seraient 3.9 eV et 4.2 eV. Pour pouvoir établir une corrélation avec la structure de position W 4.7 eV observée, il faudrait admettre un décalage des courbes de potentiel calculées par Cartwright /88/ de 0.5 eV pour les distances internécluaires comprises entre 1.1 et 1.2 Å. On pourrait expliquer l'absence d'observation expérimentale d'une structure double :

a) par un effet de lissage dû aux contributions des différents niveaux rotationnels ;
b) par des transitions vers un mélange d'états qui auraient même allure que l'état $^2\Pi_u$, par exemple les états $^2\Delta_g$, $^2\Phi_u$.

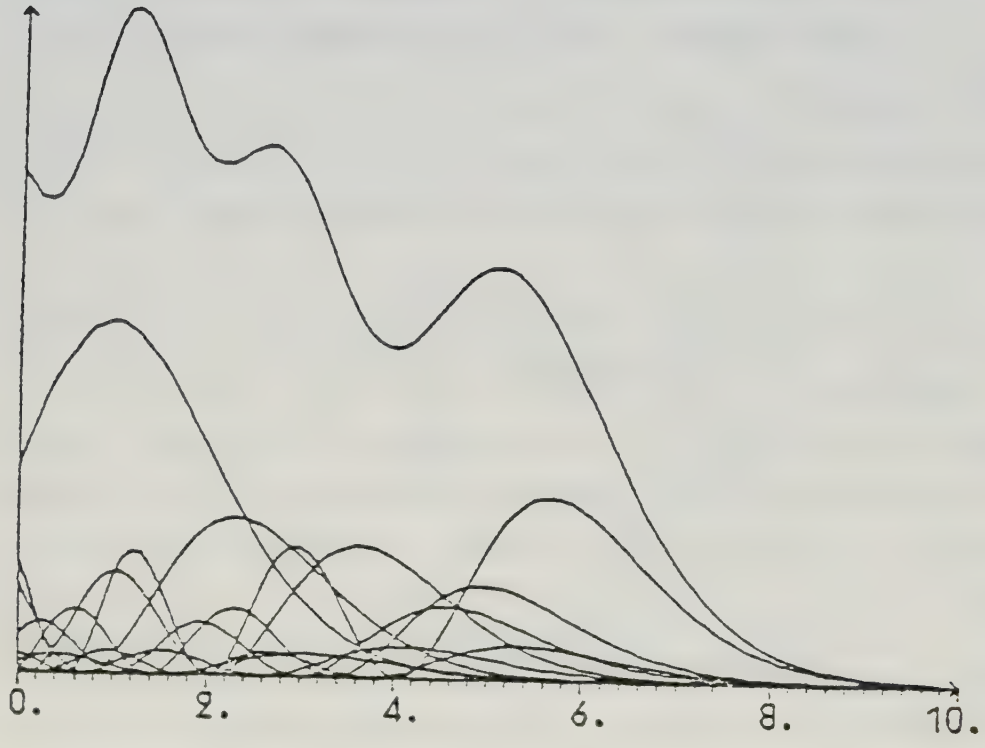
Sous les structures de positions 4.7, 6.4, 6.8 et 8.1 eV existe un fond continu large compris entre 3 et 12 eV qui ne peut s'expliquer que par une transition vers un état très répulsif comme l'état $^2\Gamma_g$.

Nous avons modifié le mode de formation des ions N_2^+ entrant en collision en effectuant une réaction de transfert de charge dans la source d'ions. La baisse d'intensité dans la distribution d'énergie des fragments apparaît figure 49. Elle est inférieure à 5 %. Dans l'hypothèse où le transfert de charge forme préférentiellement l'état C, la désactivation optique de celui-ci conduit à un peuplement de l'état X essentiellement dans les niveaux v = 0 (31 %), v = 1 (16 %), v = 3 (15 %) et v = 8 (15 %), donc différent de celui obtenu par impact électronique. Les niveaux v = 3 et 8 de l'état X donnent naissance, lors de leur excitation vers l'état D, à des fragments d'énergie cinétique W élevée, ce qui explique la baisse d'intensité observée pour les valeurs de W comprises entre 0.02 et 0.2 eV. La distribution théorique obtenue (figure 57) est à comparer à la distribution expérimentale.

Soulignons que, si la relaxation vibrationnelle dans la source était importante, l'essentiel des transitions s'effectuerait à partir du niveau v = 0 de l'état X $^2\Sigma_g^+$ et le spectre expérimental pourrait s'interpréter comme la composition des transitions vers

a) l'état D $^2\Pi_g$
b) une série d'état présentant des méplats comme l'état $^2\Pi_u$ (2)
c) l'état $^2\Gamma_g$.

.../...



Facteur de Franck-Condon entre l'état $X^2\Sigma_g^+$ et l'état $D^2\Pi_g$ quand l'état X est peuplé par radiation de l'état $C^2\Sigma_u^+$ lui-même peuplé par transfert de charge $He^+ + N_2$

Figure 57

Cette hypothèse est effectivement à retenir puisque les sections efficaces d'excitation collisionnelle dans la source sont faibles, de l'ordre de 3 $\mathring{A}^2$ /125/ alors que les sections efficaces de transfert vibrationnel par la réaction :

$$N_2^+ (X^2\Sigma_g^+,\ v_o' = 0,1,2,3) + N_2(X^1\Sigma_g^+,\ v_o'' = 0) \longrightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+,\ S_v') + N_2\ (X\ ^1\Sigma_g^+,\ S_v'')$$

sont de l'ordre de 20 $\mathring{A}^2$. La probabilité P d'un tel processus est donnée par la relation

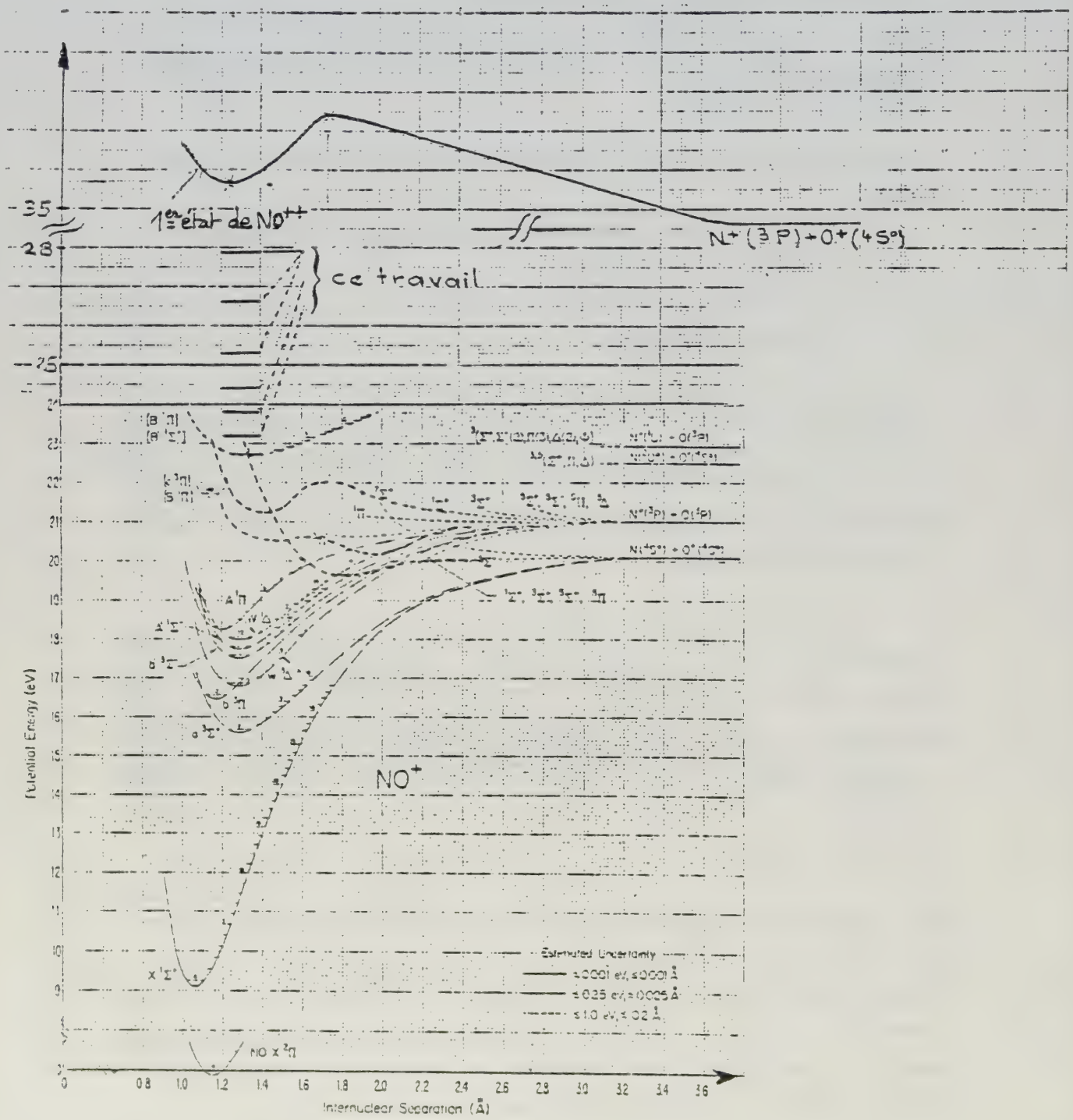
$$P = \sigma .\ n .\ l .$$

La densité n de gaz dans la source est estimée à partir des trois mesures :

a) lecture de la pression de gaz en amont de la source
b) mesure du débit de gaz
c) calcul des conductances relatives de la source et de l'enceinte de pompage.

L'ordre de grandeur de n est typiquement de 10^{14} particules par cm^3. Le temps de séjour des ions dans la source, typiquement 5.10^{-7}s, détermine la longueur d'interaction l. On obtient une probabilité de désactivation par relaxation vibrationnelle supérieure à 5 % , ce qui n'est pas négligeable.

Mentionnons que les calculs de section efficace d'excitation électronique que nous avons effectués ne sont qu'approchés. Ils ne tiennent pas compte de la nature de la cible dont nous avons expérimentalement montré l'importance (voir figure 48). Bien que nous ayons essayé de comparer de façon systématique les distributions d'énergie cinétique aux distributions calculées, l'interprétation des transitions est rendue délicate par l'incertitude sur les états électroniques initiaux et leurs distributions vibrationnelles. Cette lacune peut être levée en préparant de façon sélective les ions parents. L'ion moléculaire diatomique NO^+ qui peut être préparé, à l'aide d'une lampe à résonance de krypton, dans les premiers niveaux vibrationnels de son état fondamental se prête à cette étude. Nous allons dans le paragraphe suivant présenter une étude préliminaire sur la dissociation par collision de NO^+ en $N^+ + O$ et $O^+ + N$.



O. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf, and R. N. Zare, J. Chem. Phys. 71, 3271 (1979)

Figure 58: Nous avons ajouté aux courbes de potentiel d'Albritton et al./140/ les états mis en évidence par Cosby /141/. La position énergétique des six structures que nous avons observées lors de la dissociation collisionnelle de NO^+ en $N^+ + O$ a été indiquée ainsi que la courbe de potentiel de l'état fondamental de NO^{++}.

III - DISSOCIATION PAR COLLISION DE NO^+

A cause de sa chaleur de formation exceptionnellement faible, l'ion NO^+ est l'une des espèces chimiques les plus abondantes de la haute atmosphère et est très réactif à basse et moyenne altitude. Il existe beaucoup moins d'informations sur sa structure électronique que sur celle de l'azote moléculaire qui lui est isoélectronique. Seules les bandes $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, appelées bandes de Miescher-Baer, ont été identifiées sans ambiguïté /137/. Maier et Holland /138/ ont mesuré les durées de vie des états $A^1\Sigma^-$ (56 ns), $b^3\Pi$ (0. 14 ms), $a^3\Sigma^+$ (1.3 s), $A^1\Sigma^-$ (56 ns). L'état $w^3\Delta$ qui radie vers l'état $b^3\Pi$ doit avoir la même durée de vie que ce dernier. L'état $b'^3\Sigma^-$ dont la durée de vie est 10^{-5}s radie vers l'état $X^1\Sigma^+$ par l'intermédiaire d'une intéraction spin-orbite avec l'état $A^1\Pi$; il radie aussi éventuellement vers l'état $b'^3\Sigma^-$. Les premières courbes de potentiel de NO^+ ont été calculées par Thulstrup et Ohrn /139/. L'ensemble des résultats de spectroscopie de photoélectron à haute résolution et de spectroscopie de translation a permis à Albritton, Schmeltekopf et Zare /140/ de calculer les courbes de potentiel R.K.R. de huit états électroniques de NO^+. L'allure générale des courbes de potentiel d'autres états a pu être estimée à partir de calculs théoriques et par analogies aux courbes de potentiel d'ions iso-électroniques. Les expériences récentes de photodissociation de NO^+ de Cosby et Helm /141/ qui utilisent un laser émettant entre 6600 et 5650 Å ont mis en évidence des transitions entre les niveaux de vibration v = 8 à 10 de l'état $b'^3\Sigma^-$ vers les niveaux v = 0 à 19 de l'état $2^3\Pi$ qui serait prédissocié par l'état $\alpha^5\Sigma^+$ en émettant des fragments d'énergie W comprise entre 0 et 1 eV, avec une intensité plus forte pour la valeur de W égale à 0.698 eV. Ces travaux ont permis de situer trois nouvelles courbes de potentiel. La figure 58 donne l'état de connaissance actuel des courbes de potentiel de l'ion NO^+.

1 - Rappel des résultats expérimentaux précédents sur la dissociation par collision des ions NO^+.

La dissociation des ions moléculaires NO^+ par collision sur une cible atomique dans un domaine d'énergie intermédiaire a été étudiée en par-

ticulier par Seibt /142/ et Dông et Bizot /143/. Seibt /142/ a déterminé les distributions d'énergie cinétique des fragments O^+ et N^+ émis dans la direction de vol des ions NO^+ d'énergie cinétique 20 KeV. Après transformation de ces distributions par une fonction instrumentale, il obtient des sections efficaces qui présentent deux maxima centrés sur 0.53 et 7.98 eV dans la voie O^+ et sur 1.16 et 7.66 eV dans la voie N^+. Le rapport d'intensité des sections efficaces de dissociation à 0° et 180° est de 0.64 et 1.19 pour les structures de la voie O^+, et de 0.67 et 0.85 pour les structures de la voie N^+. Dông et Bizot /143/, utilisant une source à impact d'électrons d'énergie contrôlée, ont étudié les courbes d'apparition des ions NO^+ et des ions N^+ et O^+ de différentes énergies W (0, 0.62, 1.12 eV). Ils déterminent la perte énergétique du faisceau parent lors de la collision et la distribution d'énergie cinétique W des fragments O^+ et N^+ de dissociation par collision de NO^+. Pour expliquer l'abondance des fragments O^+ émis avec une énergie W nulle, ils envisagent, outre une excitation vibrationnelle, des transitions électroniques vers le continuum de l'état $a^{3}\Sigma^+$ ou vers l'un des états métastables $w^3\Delta$, $b'^3\Sigma^-$, $A'^1\Sigma^-$ et $W^1\Delta$ prédissociés par l'état $a^3\Sigma^+$. Ils donnent diverses interprétations des résultats à énergies W non nulles des fragments $O^+ + N$ et de leurs observations de la voie $N^+ + O$.

2 - Estimation du peuplement initial des ions NO^+:

D'après les résultats de Dong et Bizot /143/, tous les états électroniques de NO^+ sont peuplés par impact électronique. Le spectre de photoélectron de NO obtenu par Edqvist et coll/144/ montre que l'impact photonique peuple aussi tous les états électroniques de NO^+. Formant les ions NO^+ par spectroscopie d'électron Penning ($He^* + NO \rightarrow NO^+ + He + \bar{e}$), Hotop, Kolb et Lorenzen /145/ observent les peuplements des états $X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $w^3\Delta$ et $A^1\Pi$ dans les rapports 28, 28, 100, 116 et 48, soit 24% d'ions NO^+ dans les états singlets et 74% dans les états triplets.

L'ensemble de ces résultats montre que dans la source Colutron où du mono oxyde d'azote est introduit, les états singlets et triplets de NO^+ sont formés simultanément. Nous avons déjà donné les durées de vie des différents états. On en déduit que les ions NO^+ qui atteignent la chambre de collision sont, en particulier, dans les états $b^3\Pi$, $a^3\Sigma^+$, $w^3\Delta$, $b'^3\Sigma^-$, $X^1\Sigma^+$. Cette multitude d'états rendra l'interprétation des résultats très difficile.

3 - Résultats expérimentaux.

Le monooxyde d'azote étant un gaz particulièrement oxydant, nous avons dû utiliser, comme filament de la source, une lamelle mince d'iridium recouverte d'oxyde de thorium. Nous donnons à cette lamelle une forme arrondie et la fixons sur les tiges supportant les extrémités du filament en ayant soin de gratter la thorine isolante aux endroits de fixation. Le dégazage du filament dure un jour, au bout duquel nous montrons très progressivement l'intensité du courant qui le parcourt. La couche superficielle de thorine ne doit pas être détruite car c'est elle qui émet les électrons et n'est pas attaquée par le monooxyde d'azote. Après introduction du monooxyde d'azote, nous avons obtenu le spectre de masse des ions positifs formés représenté sur la figure 59. Nous avons étudié la dissociation par collision des ions NO^+ d'énergie cinétique E_o 5 KeV en réglant successivement la différence de potentiel appliquée aux bornes du secteur électrostatique pour sélectionner les fragments $O^+ + N$ au voisinage de l'énergie $m_O/m_{NO}E_o$ soit 2667 eV puis les fragments $N^+ + O$ au voisinage de l'énergie $m_N/m_{NO}E_o$ soit 2333 eV. La résolution angulaire et la résolution énergétique du secteur électrostatique (R = 5000) était meilleure que lors des expériences sur la dissociation par collision de N_2^+; une fente d'entrée du secteur électrostatique de largeur 1/100 avait en effet remplacé la fente de largeur 3/100.

VOIE $O^+ + N$

La collision produit principalement les fragments O^+ avec une énergie W inférieure à 0.9 eV (voir figure 60). Cette valeur correspond à la distance énergétique entre les deux limites de dissociation $N(^4S°) + O^+(^4S°)$ et $N^+(^3P) + O(^3P)$. On note une chute brutale de la distribution d'énergie des fragments vers cette limite. La comparaison des distributions d'énergie cinétique des fragments qui apparaissent en différents endroits après leur excitation (voir figure 61) montre que l'excitation s'effectue essentiellement vers un (plusieurs) états prédissociatifs corrélés à $N(^4S°) + O^+(^4S°)$, de durées de vie 5.10^{-7}s.

VOIE $N^+ + O$

La distribution d'énergie W dans la voie N^+ s'étale jusqu'à 10 eV (figure 62). Elle comporte un pic central et deux ailes sur lesquelles se superposent six structures. Une des structures, située à 3.4 eV, est étonna-

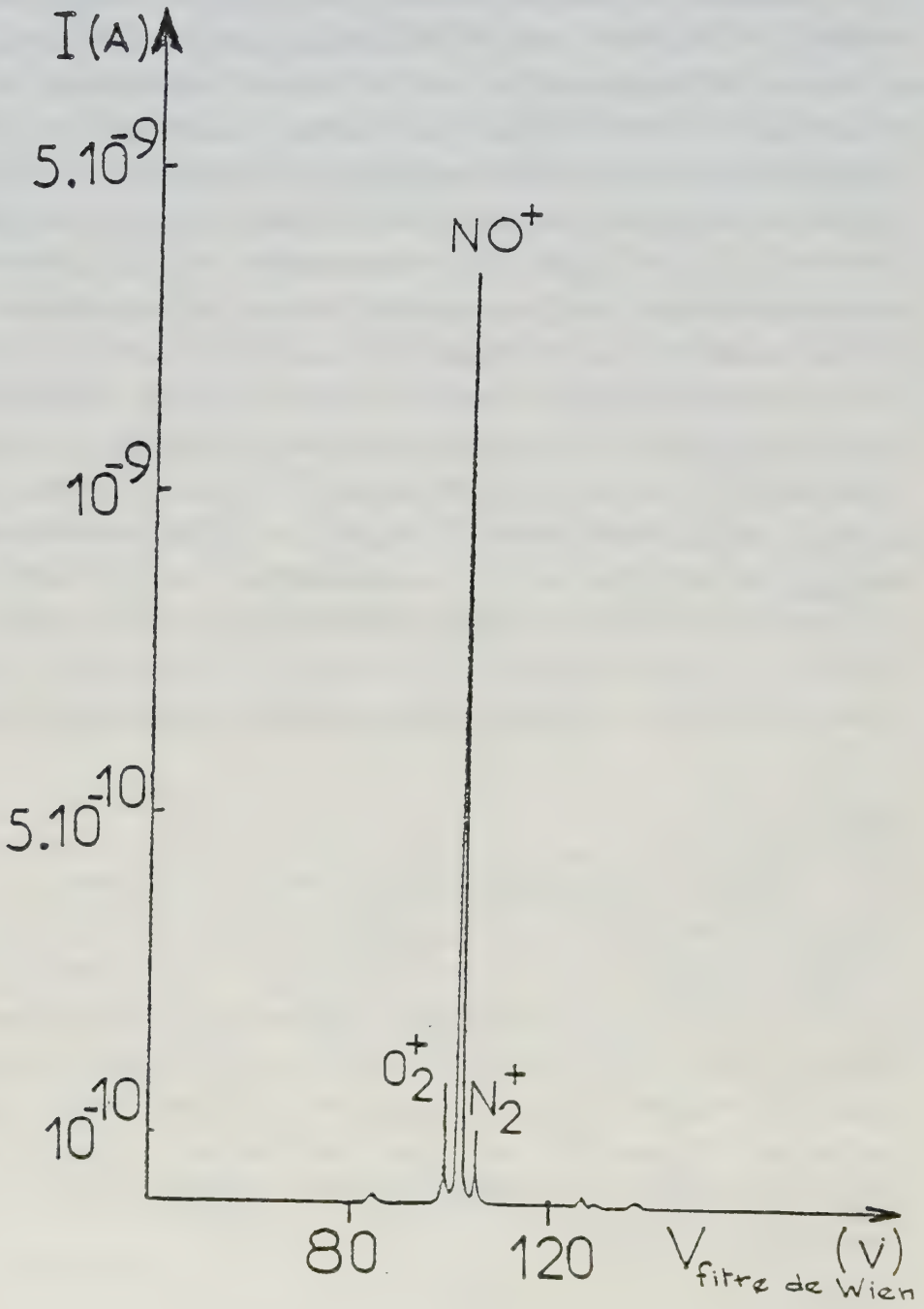


Figure 59: Spectre de masse des ions formés dans la source après introduction de monooxyde d'azote.

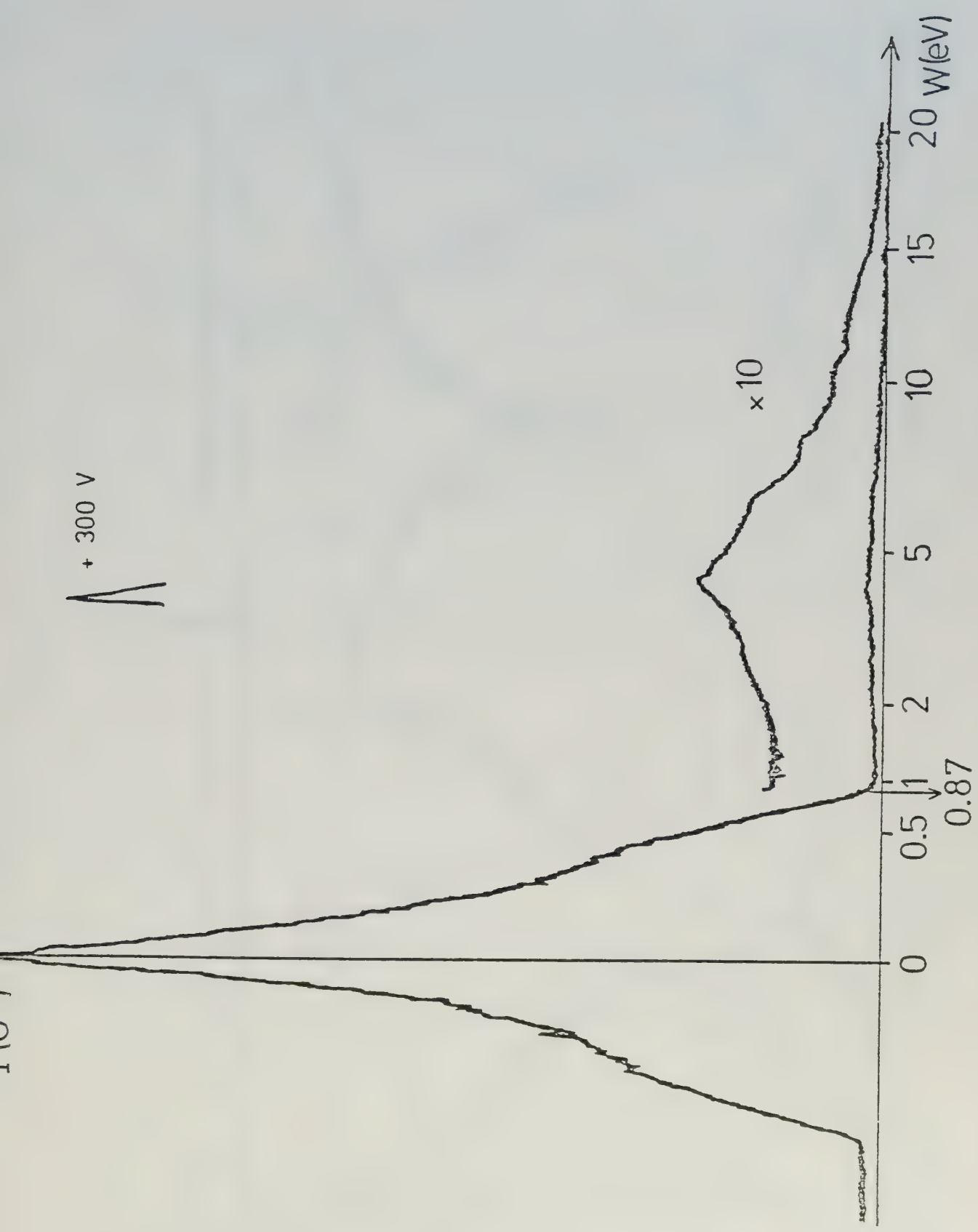


Figure 60: Distribution d'énergie cinétique des fragments $O^+ + N$ de dissociation par collision d'ions NO^+ d'énergie cinétique 5 KeV sur une cible d'hélium. La calibration énergétique a été obtenue en appliquant un potentiel de 300 V à la chambre de collision.

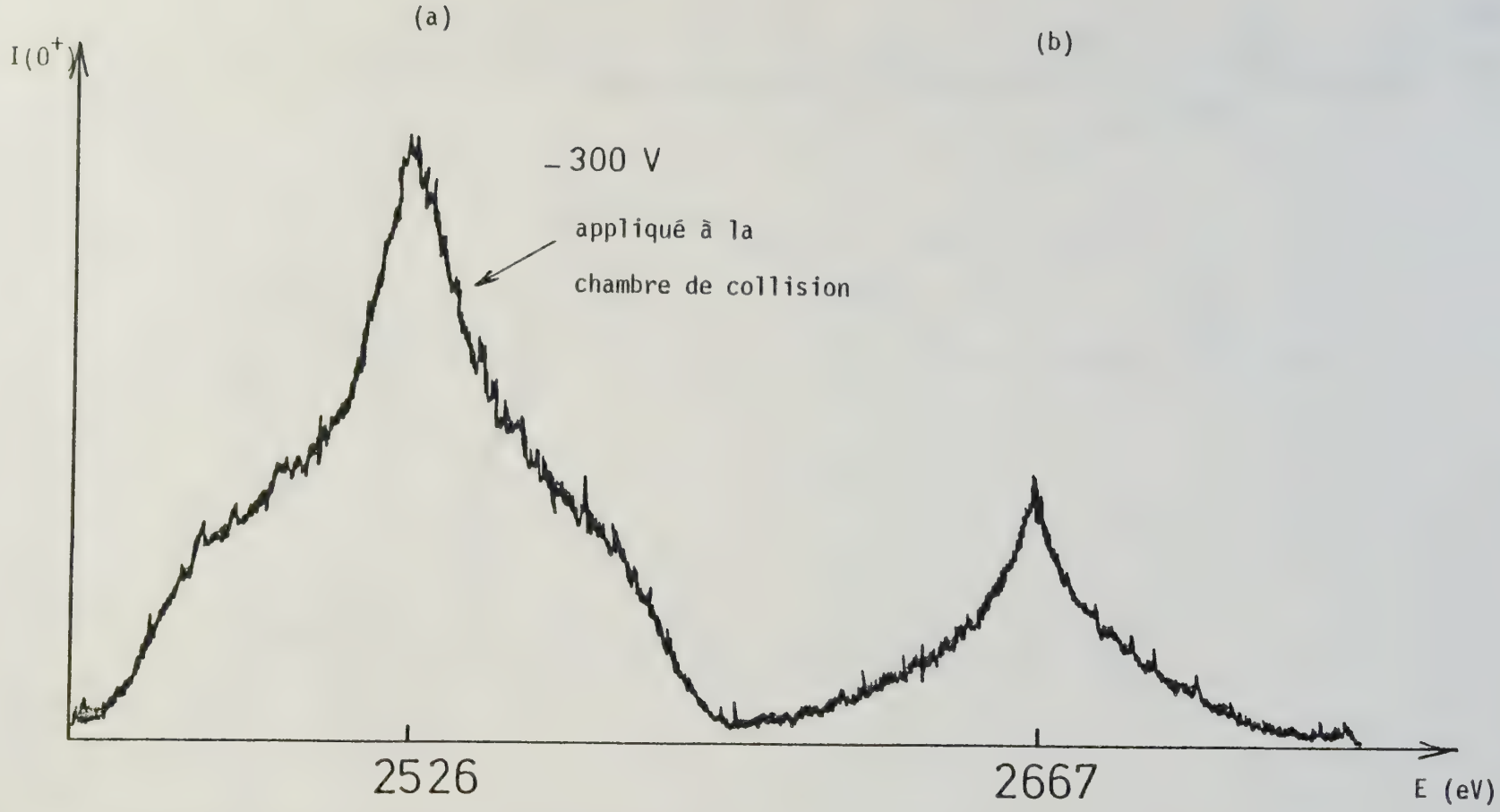


Figure 61: Quand on applique un potentiel électrostatique de - 300 V à la chambre de collision, on met en évidence la fragmentation de NO^+ en O^+ + N après la chambre de collision (b).

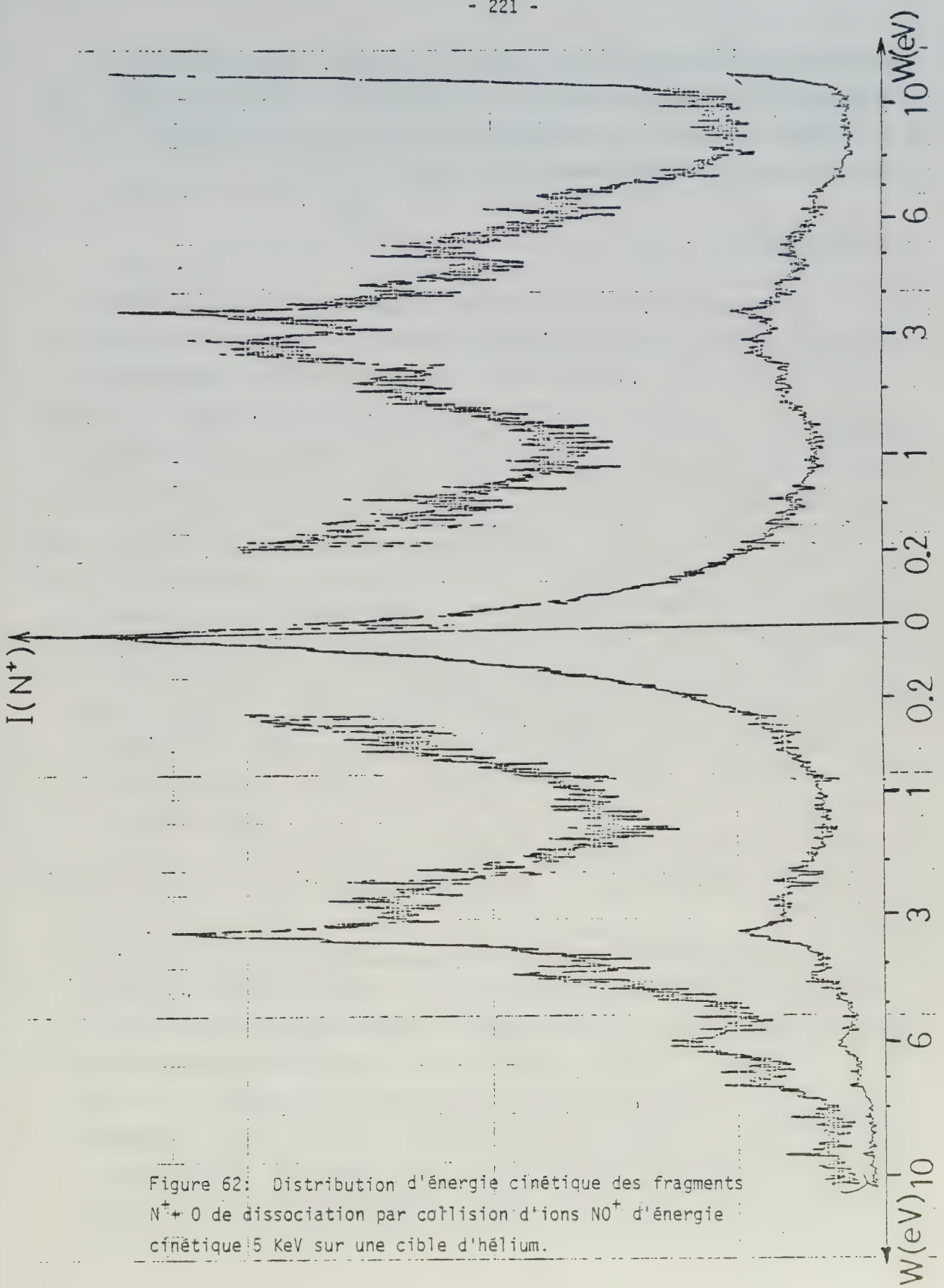


Figure 62: Distribution d'énergie cinétique des fragments $N^+ + O$ de dissociation par collision d'ions NO^+ d'énergie cinétique 5 KeV sur une cible d'hélium.

ment étroite (largeur 0.2 eV) et intense. A ces mesures des positions énergétiques W, nous avons associé les mesures des pertes énergétiques E_2^* du faisceau incident qui accompagnent ces transitions électroniques. Les valeurs mesurées seront données par la suite.

4 - Discussion.

La comparaison des distributions d'énergie cinétique a et b de la figure 61 montre à l'évidence que les dissociations en $O^+ + N$ s'effectuent essentiellement par l'intermédiaire d'au moins deux états prédissociatifs. Le spectre d'énergie cinétique des fragments se dissociant après la chambre de collision (b) présente une décroissance rapide avec W, sans aucune structure. Il s'agit donc d'un état de longue durée de vie aux niveaux vibrationnels très ressérés. La chute brutale de la distribution d'énergie cinétique à 0.87 eV n'est pas visible. L'allure monotone de cette distribution ne peut s'expliquer que par un croisement "à droite" de courbes de potentiel de pentes voisines en valeur absolue ou par une prédissociation par un état répulsif parallèle à l'état prédissocié pour les petites distances internucléaires. La durée de vie de cet état est supérieure à $2\ 10^{-7}$s tout en étant inférieure à $6\ 10^{-7}$s. Ces diverses considérations font qu'il ne peut s'agir des états observés par Govers et Schopman /146/ qui avaient interprété leurs résultats en terme de prédissociation des états $w^3\Delta$ et $W^1\Delta$. Cette constatation est aussi confortée par la différence entre les durées de vie mesurées ou supposées de ces états. On peut toutefois rappeler que dans cette dernière expérience la limite de dissociation n'est pas définie de façon univoque.

La distribution d'énergie cinétique des fragments excités dans la chambre de collision et s'y dissociant (a) a une contribution supplémentaire autour de la valeur 0.5 de l'énergie W (figure 61). La faible largeur de la distribution d'énergie cinétique exclut à priori les transitions directes vers des continua de dissociation à moins d'envisager l'existence d'une courbe de potentiel de pente inférieure à 1V par Å dans la zone de distance internucléaire comprise entre 1 et 2 Å. On peut montrer, par un calcul de section efficace d'excitation électronique similaire à celui effectué pour N_2^+, que même l'état $\alpha^5\Sigma^+$ donnerait une distribution d'énergie

cinétique au moins supérieure à 1.5 eV. On doit donc faire intervenir un nouveau mécanisme de prédissociation. Cette dernière partie de nos résultats expérimentaux, tant pour la durée de vie que pour la distribution W, est en accord avec le mécanisme proposé par Cosby /141/: une prédissociation rapide (210^{-9}s) de l'état $2^3\Pi$ par l'état $\alpha^5\Sigma^+$.

La distribution d'énergie cinétique présente aussi un maximum centré autour de 6 eV qui s'explique par des transitions directes vers les continua répulsifs de dissociation. Des transitions vers les états de NO^{++} se dissociant en $N^+ + O^+$ sont à exclure car nous n'observons aucune similitude des distributions dans les voies N^+ et O^+.

La distribution d'énergie cinétique des fragments $N^+ + O$ est représentée sur la figure 62. Pour des énergies cinétiques faibles (0<W<1 eV), la dissociation collisionnelle s'effectue préférentiellement dans la voie $O^+ + N$ avec un rapport de branchement supérieur à 2.5. Par contre, pour les énergies W comprises entre 1 et 10 eV, on observe une inversion du rapport de branchement qui devient 0.25. Cette observation peut être recoupée avec les résultats de Govers /147/ qui, par spectroscopie de seuil photo-électron photo-ion (T.P.E.P.I.), a étudié la photodissociation de NO en $N^+ + O + \bar{e}$ et $N + O^+ + \bar{e}$ à l'aide du rayonnement synchrotron dans le domaine d'excitation compris entre 20.1 et 24.59 eV. Evidemment, dans la région 20.1 ($N(^4S°) + O^+(^4S°)$) à 21.04 ($N^+(^3P) + O(^3P)$) seul le fragment O^+ est observé. Par contre, entre 21.04 et 22.94 ($N^+(^1D) + O(^3P)$) Govers observe préférentiellement la voie N^+, ce qui est en désaccord avec nos observations. La photodissociation de NO s'effectue pour une distance internucléaire d'équilibre de 1.16 Å alors que l'excitation dissociative par collision de NO^+ s'effectue pour des distances internucléaires de 1.06 ou 1.28 suivant que l'on considère les états singulets ou triplets de NO^+. On peut toutefois retenir de ces expériences de photodissociation que la voie de sortie vers N^+ s'effectue essentiellement avec des fragments dans les états ^3P plutôt que dans les états ^1D ou ^1S.

La distribution d'énergie cinétique du fragment N^+ décroîtde façon monotone jusqu'à l'énergie W de 2 eV qui correspond à l'apparition des seuils $N^+(^1D) + O(^3P)$ et $N^+(^3P) + O(^1D)$. Pour les valeurs de W comprises entre 2 et 10 eV apparaissent six structures de positions W 2.2, 2.8, 3.4,

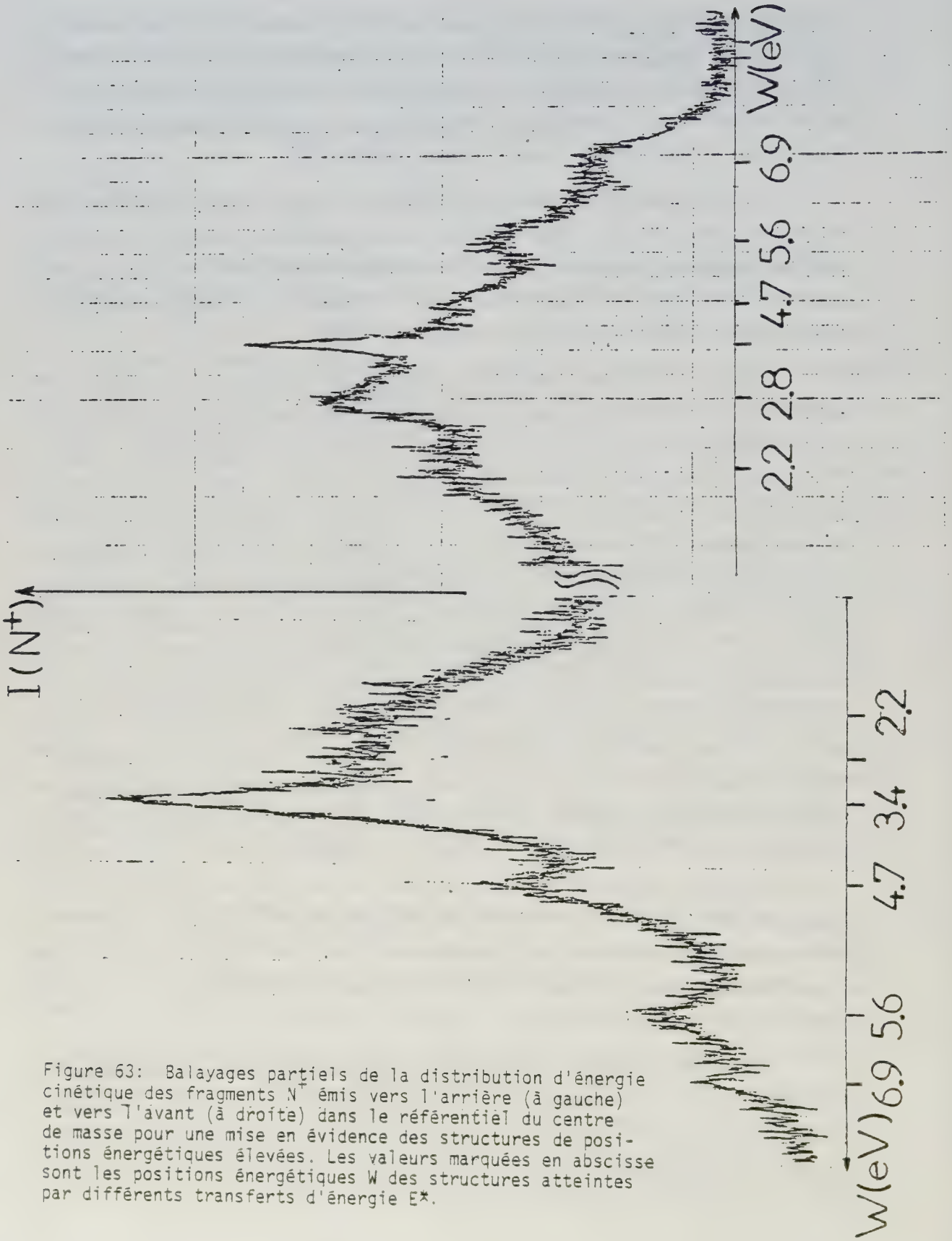


Figure 63: Balayages partiels de la distribution d'énergie cinétique des fragments N^+ émis vers l'arrière (à gauche) et vers l'avant (à droite) dans le référentiel du centre de masse pour une mise en évidence des structures de positions énergétiques élevées. Les valeurs marquées en abscisse sont les positions énergétiques W des structures atteintes par différents transferts d'énergie E*.

4.7, 5.6 et 6.9 eV qui se superposent au fond continu légèrement disymétrique précédemment observé par Seibt /142/. Ces structures sont confirmées par une série d'enregistrements expérimentaux bruts reportées sur la figure 63. Nous avons pu mesurer les quantités d'énergie cinétique de translation transférées en énergie interne pour les transitions correspondant aux valeurs de W: 3.4, 5.6 et 6.9. Par référence au pic central, la transition correspondant à W = 3.4 eV est associée à un gain d'énergie de 15 $\pm$ 3 alors que les transitions W = 5.6 et 6.9 eV nécessitent une perte d'énergie supplémentaire de 3 $\pm$ 3 eV. Il ne nous a pas été possible de mesurer les pertes énergétiques absolues. Cependant, la partie centrale du spectre de dissociation en N^++ O a une largeur à mi-hauteur de 0.02 eV, bien plus faible que celle correspondant à la dissociation par collision de N_2^+ en N^+ + N (0.05 eV) ou de NO^+ en O^++ N (0.2 eV). Ceci indique que la transition responsable des fragments N^++ O d'énergie cinétique W nulle s'effectue vers une courbe de potentiel répulsive assez horizontale, par exemple vers les états $^1\Pi$ ou $^3\Pi$. Nous avons vu que l'état initial de la collision peut être l'état fondamental $^1\Sigma^+$ ou les états triplets. Les pertes énergétiques E_1^* associées sont dans le premier cas de 11.7 eV et dans le second cas de 4 eV. Or le pic central de dissociation par collision de NO^+ en N^++ O est parfaitement symétrique: il ne correspond donc pas à des transitions simultanées à partir de l'état $^1\Sigma^+$ et des états triplets. Dans l'hypothèse où les transitions s'effectuent à partir de l'état $^1\Sigma^+$, l'énergie cinétique E^* des ions NO^+ transférée en énergie d'excitation interne est de -3 $\pm$ 3, 15 $\pm$ 3 et 15 $\pm$ 3. Si les transitions s'effectuent à partir des états triplets, les valeurs de E^* sont de -11 $\pm$ 3, 7 $\pm$ 3, 7 $\pm$ 3. On peut éliminer, à priori, l'hypothèse d'une collision à partir d'états triplets puisque, dans le cas de la structure (W = 3.4 eV), elle devrait être interprétée en terme de collision dissociative superélastique: on effectuerait une transition d'un état stable vers la partie répulsive d'une courbe de potentiel dissociative dont la limite de dissociation serait à 3.4 eV sous le point de rebroussement de la transition. Nous avons donc pu montrer que la transition donnant des fragments N^+ d'énergie cinétique nulle s'effectuait à partir de l'état fondamental, ce qui est en contradiction avec les conclusions de Dong et Bizot /143/. Les structures observées, en particulier celle à 3.4 eV sont dues à des états de départ excités de NO^+. La finesse de la structure à 3.4 eV montre qu'elle résulte de la prédissociation

d'un ou deux niveaux de vibration. En portant la chambre de collision à un potentiel, nous avons pu montrer que leurs durées de vie étaient inférieures à 10^{-7}s. Sur la figure 58 représentant les courbes de potentiel de NO^+, nous avons montré les positions énergétiques des états atteints lors de la collision en les supposant corrélés à la limite de dissociation $N^+(^3P) + O\ (^3P)$.

En conclusion, l'ensemble de ces structures s'explique par des transitions à partir des états $^1\Sigma^+$, exceptée la structure fine de position 3.4 eV provenant d'un état métastable de durée de vie supérieure à 10^{-5} s situé énergétiquement près des états $B\,^1\Pi$, $c\,^3\Pi$, $B'\Sigma^+$ et $B\,^1\Pi$.

CONCLUSION

Les valeurs expérimentales des positions énergétiques, durées de vie et différences de largeur d'états métastables prédissociatifs de l'ion moléculaire HeH^+ ont été comparées aux résultats des calculs portant sur les états ro-vibrationnels piégés derrière les barrières de potentiel centrifuges associées à l'état fondamental et se désactivant par effet tunnel à travers ces barrières de potentiel. La grande qualité de l'appareillage, la parfaite compréhension des effets instrumentaux nous assurent la fiabilité des résultats expérimentaux. Le choix du meilleur potentiel ab initio de l'état fondamental de HeH^+, les soins apportés à son interpolation et extrapolation et la qualité des programmes de calcul des états quasiliés rendent très fiables les valeurs calculées. L'excellent accord des valeurs expérimentales et calculées confirme les assignations des états. Les états prédissociatifs des ions N_2^+ et NO^+ qui ont été mis en évidence sont d'interprétation plus difficile à cause de l'enchevêtrement des courbes de potentiel connues imprécisément. De plus, nous avons excité par collision des états de positions énergétiques très élevées autour desquelles très peu d'observations expérimentales ont été relevées. La compréhension des excitations collisionnelles dissociatives qui pourraient permettre la détermination de courbes de potentiel est rendue délicate car ces expériences ne sélectionnent pas actuellement les états initiaux des ions moléculaires. Une amélioration considérable peut être apportée si on utilise a- des sources à impact électronique d'énergie contrôlée qui peuvent définir l'état initial de la collision avec une précision de l'ordre de l'électron-volt, b- une source lumineuse de type lampe à résonance de gaz rare, c- le spectre d'émission de l'hélium moléculaire suivi d'un monochromateur. On peut aussi déterminer les symétries des transitions à partir des distributions angulaires d'éjection des fragments. La connaissance des mécanismes de dissociation des ions moléculaires simples est une étape indispensable pour la compréhension des mécanismes de fragmentation par impact électronique des grosses molécules. A ce propos, les expériences actuellement en cours sur la comparaison des spectres de dissociation d'ions H_2^+ formés à partir d'hydrogène moléculaire ou de composés gazeux ou liquides

(CH_4, NH_4OH, C_2H_2, H_2O ...) sont prometteuses.

La faisabilité d'une étude du transfert de charge prédissociatif entre molécule diatomique et gaz rare ionisé a été montrée. Sa poursuite éventuelle nécessite l'abandon des sources à plasma où les taux de relaxation de l'énergie et de fragmentation sont trop importants. Il faudrait utiliser des sources à deux compartiments: dans le premier s'effectuerait l'ionisation des gaz rares par impact électronique qui, après extraction, entreraient en collision à énergie variable avec le gaz diatomique emplissant le deuxième compartiment. Les produits de la réaction ion-molécule seraient extraits, accélérés et leurs fragments étudiés en énergie cinétique et temps de vol par la technique que nous avons décrite.

ANNEXE 1

APPLICATION DE LA METHODE DE MONTE CARLO A LA SIMULATION D'UNE EXPERIENCE DE SPECTROSCOPIE DE TRANSLATION.

La méthode Monte-Carlo , ainsi appelée parce qu'elle utilise un générateur de nombres aléatoires analogue à une roulette de casino, est largement utilisée en physique pour décrire des processus mettant en jeu un grand nombre de particules. Dans notre cas, les vitesses et positions initiales des ions parents et fragments sont des variables dispersées distribuées suivant des lois de probabilité que l'on détermine pour modéliser l'expérience. Des tirages successifs de ces variables aléatoires permettent la reconstitution des trajectoires des ions dans l'appareil.

La méthode classique pour tirer une variable aléatoire de densité de probabilité donnée est de l'exprimer en fonction de la variable aléatoire de densité uniforme sur l'intervalle $[0,1]$. La transformation mathématique est la suivante :

Soit X une variable aléatoire de densité de probabilité $f(x)$. La probabilité pour que X appartienne à l'intervalle $[x, x+dx]$ est :

$$P(x < X < x + dx) = f(x)\, dx$$

La fonction de partition :

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} f(\eta)\, d\eta \qquad (A1 - 1)$$

est une fonction croissante de x de 0 à 1. On montre facilement que la variable aléatoire Y définie par :

$$Y = F(X)$$

est uniforme sur l'intervalle $[0,1]$.

Soit F^{-1} la fonction inverse de F. Posons :

$$X = F^{-1}(Y) \qquad (A1 - 2)$$

Si Y est uniforme sur l'intervalle $[0,1]$, X a pour densité de probabilité $f(x)$. Les relations (A1 - 1) et (A1 - 2) permettent le calcul de la variable aléatoire X de densité de probabilité $f(x)$ en fonction de la variable aléatoire Y uniforme sur $[0,1]$.

Remarquons que cette méthode n'a d'intérêt que si l'on sait exprimer F^{-1} à l'aide de fonctions élémentaires.

On pourrait utiliser des tables de nombres au hasard, mais leur introduction sous forme de données dans les programmes monopolise un grand nombre de mémoires de l'ordinateur. Des méthodes mathématiques imitent le hasard au moyen d'un procédé itératif qui fournit des séries de nombres que rien ne peut distinguer des vrais nombres au hasard (équiprobabilité, indépendance). La suite de nombres fournis par l'Univac d'Orsay, HUNI (-1) , utilise la méthode multiplicative congruentielle de Lehmer :

$$r_{i+1} = a r_i \text{ modulo } m$$

c'est à dire que le i + 1 ème nombre de la série , r_{i+1} , est le reste de la division de a fois le i ème, ar_i par m. L'entier m est choisi le plus grand possible ($m = 2^p$ où p est le nombre maximum de bits d'un mot)pour obtenir une suite de nombres de période la plus grande possible. On choisit pour a un nombre de la forme $8t \pm 3$ le plus proche possible de $2^{p/2}$et l'on part de r_o voisin de 2^p. En binaire ar_o est un produit de 2 p bits ; la division par 2^p aboutit à ne converser que les p bits de plus bas niveau. On obtient des nombres compris entre 0 et 2^p. Pour obtenir des nombres entre 0 et 1 on divise par 2^p.

A1 - 1 Détail des calculs de la simulation

Tout en calculant la trajectoire des ions dans l'appareil nous allons donner l'expression mathématique des différentes variables aléatoires (vitesse initiale des ions métastables, lieu de la dissociation, vitesse d'émission des ions fragments) en fonction de la variable aléatoire Y de densité uniforme sur l'intervalle [0,1].

La figure 14 montre une situation expérimentale typique. Deux diaphragmes définissent la partie du faisceau d'ions AB^+ qui entre dans la chambre de localisation (seul le second est représenté sur la figure). Quand le faisceau converge entre ces deux diaphragmes, son ouverture angulaire est :

$$\alpha = \text{Arctg} \frac{R_1 + R_2}{D_{12}}$$

R_1 et R_2 sont les rayons des deux diaphragmes et D_{12} leur distance.

Supposons le faisceau d'ions AB^+ isotrope et repérons la direction d'un ion par θ et Φ (angles polaire et azimutal). θ appartient à l'intervalle $[0,\alpha]$et ϕ à l'intervalle $[0,2\pi]$.

La densité de probabilité de l'angle solide Ω est uniforme sur l'intervalle $[0,2\pi(1-\cos\alpha)]$

$$f(\Omega) = \frac{1}{2\pi(1-\cos\alpha)}$$

On en déduit les densités de probabilité en Θ et ϕ ($d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\phi$) .

$$f(\theta) = \frac{\sin\theta}{1-\cos\alpha}$$

$$f(\phi) = \frac{1}{2\pi}$$

Les fonctions de partition s'écrivent :

$$F(\theta) = \int_0^{\theta} \frac{\sin\eta\, d\eta}{1-\cos\alpha} = \frac{1-\cos\theta}{1-\cos\alpha}$$

$$F(\phi) = \int_0^{\theta} \frac{d\eta}{2\pi} = \frac{\phi}{2\pi}$$

Y_1 et Y_2 étant deux variables aléatoires de densité uniforme sur l'intervalle $[0,1]$

$$\Theta = \text{Arcos}\,(1 - Y_1(1-\cos\alpha))$$

et $\phi = 2\pi Y_2$

ont les densités de probabilité $f(\theta)$ et $f(\phi)$définies ci-dessus.

Quand le faisceau d'ions métastables est parallèle et arrose uniformément le second diaphragme circulaire (R_2) on a le choix entre deux systèmes de coordonnées.

a- le point d'impact de l'ion sur le plan du second diaphragme est repéré en coordonnées cartésiennes :

$$Y(2) = R_2\, Y_1$$

$$Z(2) = R_2\, Y_2$$

On doit alors annuler la trajectoire si

$$Y(2)^2 + Z(2)^2 > R_2^2$$

b- le point d'impact de l'ion est repéré en coordonnées cylindriques $(r\ ,\ \theta)$:

$$r = R\sqrt{Y_1}$$

$$\theta = \frac{\pi}{2}\, Y_2$$

La dispersion énergétique du faisceau d'ions est assimilée à une gaussienne centre sur E_o, d'écart quadratique moyen σ :

$$f(E) = \frac{2}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \; e^{-2\frac{(E - E_o)^2}{\sigma^2}}$$

La largeur à mi-hauteur ΔE_s de la dispersion énergétique de la source est reliée à σ par la relation :

$$\Delta E_s = 2\sqrt{2 \log 2}\; \sigma = 2.23\, \sigma$$

La fonction de partition F(E) ne s'exprime pas à l'aide de fonctions élémentaires. On trouve chez différents auteurs qu'une variable aléatoire à distribution gaussienne s'exprime en fonction de deux variables aléatoires Y_3 et Y_4 uniformes sur l'intervalle [0,1] par la relation :

$$E = E_o + \frac{\delta E}{2} \sqrt{-2 \operatorname{Log} Y_3}\; \cos(2\pi Y_4)$$

La vitesse v des ions métastables est reliée à E par la relation :

$$E = \frac{1}{2} m v^2.$$

Le choix des positions et vitesses initiales des ions détermine leurs trajectoires. Quand l'ion AB^+ appartient à un faisceau conique convergent entre les deux premiers diaphragmes les projections sur (Ox, Oy, Oz) de sa vitesse v sont :

$$\begin{cases} v_x = v \cos\theta \\ v_y = v \sin\theta \cos\phi \\ v_z = v \sin\theta \sin\phi \end{cases}$$

Les coordonnées du point d'impact de l'ion AB^+ sur le plan d'entrée de la chambre de localisation sont :

$$\begin{cases} Y_2 = \dfrac{v_y}{v_x} \; \dfrac{R_2}{R_1 + R_2} \; D_{12} \\ z_2 = \dfrac{v_z}{v_x} \; \dfrac{R_2}{R_1 + R_2} \; D_{12} \end{cases}$$

Le dioptre d'entrée de la chambre de localisation (supposé plan) ne modifie que la projection sur Ox de la vitesse de l'ion :

$$\begin{cases} v_x(\text{ch.local.}) = \sqrt{v_x^2 - \dfrac{2qU}{m_{AB^+}}} \\ v_y(\text{ch.local.}) = v_y \\ v_z(\text{ch.local.}) = v_z \end{cases}$$

L'ion AB^+ a une trajectoire rectiligne dans la chambre de localisation.

Soit τ la durée de vie de l'ion AB^+. Le nombre de dissociation en un point P est proportionnel à l'intensité du faisceau d'ions en ce point. Etant donnée la faible ouverture angulaire du faisceau d'ions AB^+ son intensité ne depend que de son abscissex.Neconsidérons que les dissociations se produisant dans la chambre de localisation puisqu'elle est portée au potentiel U. La fraction de dissociations se produisant entre les abscisses x et x + dx est :

$$\frac{d\dot{N}}{N_o} = \frac{e^{-x/v_x\tau}\, dx/v_x\tau}{\int_0^L e^{-x/v_x\tau}\, dx/v_x\tau}$$

où $\dot{N}o$ est le nombre total d'ions fragments formés dans la chambre de localisation.

Nous avons choisi l'origine des abscisses dans le plan d'entrée de la chambre de localisation.

La dissociation se produit donc entre les abscisses x et x + dx avec la probabilité f(x)dx définie par :

$$f(x)\, dx = \frac{d\dot{N}}{N_o}$$

On en déduit la fonction de partition :

$$F(x) = \frac{\int_0^x e^{-\eta/v_x\tau}\, d\eta/v_x\tau}{\int_0^L e^{-\eta/v_x\tau}\, d\eta/v_x\tau} = \frac{1 - e^{-x/v_x\tau}}{1 - e^{-L/v_x\tau}}$$

Y_5 étant une variable aléatoire de densité uniforme sur l'intervalle [0,1]

$$X = -v_x\tau \operatorname{Log}\left(1 - Y_5\,(1 - e^{-L/v_x\tau})\right)$$

a pour densité de probabilité f(x).

Quand la durée de vie de l'ion métastable est grande par rapport à son temps de transit dans la chambre de localisation :

$$f(x)dx = \frac{dx}{L}$$

et $\quad X = L.\ Y_5$

Les coordonnées (y_p, z_p) du lieu de la dissociation se déduisent de son abscisse x_p et de la trajectoire de l'ion métastable.

$$\begin{cases} x_p = x \\ y_p = \dfrac{v_y\ (\text{ch.local.})}{v_x\ (\text{ch.local})}\ x + y_2 \\ z_p = \dfrac{v_z\ (\text{ch.local.})}{v_x\ (\text{ch.local.})}\ x + z_2 \end{cases}$$

L'énergie W libérée lors de la dissociation est distribuée suivant une lorentzienne/15/ centrée sur E_o, de largeur Γ :

$$f(W) = \frac{2}{\pi\Gamma}\ \frac{\Gamma^2/4}{(W - W_o)^2+\Gamma^2/4}$$

La fonction de partition correspondante est

$$F(W) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi}\ \text{arctg}\ \frac{W - W_o}{\Gamma/2}$$

On obtient l'expression de W en fonction de la variable aléatoire Y_6 uniforme sur l'intervalle $[0,1]$:

$$W = W_o + \frac{\Gamma}{2}\ \text{tg}\ (\pi\ Y_6 - \frac{\pi}{2})$$

Soit θ_o et ϕ_o les angles polaire et azimutal repérant la direction du fragment A^+. Du fait de la discrimination angulaire, θ_o appartient à l'un des deux intervalles que nous déterminerons plus loin :

$$\left[\theta_o^1(P),\ \theta_o^2(P)\right]\left[\theta_o^3(P),\ \theta_o^4(P)\right]$$

On limite les temps de calcul en tirant au hasard θ_o non pas dans l'intervalle $\{0, \pi\}$ mais dans les intervalles ci-dessus dont les limites doivent être calculées précisément. Les intervalles de variation de θ_o dépendent du point P de la dissociation ; on doit donc faire intervenir dans le calcul la probabilité pour que θ_o appartienne à l'un des deux intervalles. Nous allons supposer la distribution des axes internucléaires des ions métastables isotrope.

Probabilité pour que θ_o appartienne à l'un des deux intervalles $\left[\theta_o^1(P), \theta_o^2(P)\right]$, $\left[\theta_o^3(P), \theta_o^4(P)\right]$:

$$\frac{\cos\theta_o^1 - \cos\theta_o^2 + \cos\theta_o^3 - \cos\theta_o^4}{2}$$

Tirage au hasard de θ_o dans l'un des deux intervalles $\left[\theta_o^1(P), \theta_o^2(P)\right]$, $\left[\theta_o^3(P), \theta_o^4(P)\right]$:

Quand la distribution des axes internucléaires isotrope, l'angle est distribué suivant :

$$f_p(\theta_o) = \frac{\sin\theta_o}{\cos\theta_o^1(P) - \cos\theta_o^2(P) + \cos\theta_o^3(P) - \cos\theta_o^4(P)}$$

s'il appartient à l'un des deux intervalles ci-dessus.
Posons pour simplifier l'écriture :

$$C(P) = \cos\theta_o^1(P) - \cos\theta_o^2(P) + \cos\theta_o^3(P) - \cos\theta_o^4(P)$$

$$f_p(\theta_o) = \frac{\sin\theta_o}{C(P)}$$

Si θ_o n'appartient pas à l'un des deux intervalles ci-dessus :

$$f_p(\theta_o) = 0$$

Dans le calcul de $F(\theta_o)$ plusieurs cas se présentent :

<u>1er cas</u> : $\theta_o < \theta_o^1$

$$F(\theta_o) = \int_0^{\theta_o} 0.d\eta = 0$$

<u>2ème cas</u> : $\theta_o^1 < \theta_o < \theta_o^2$

$$F(\theta_o) = \int_{\theta_o^1}^{\theta_o} \frac{\sin\eta}{C(P)}\, d\eta = \frac{\cos\theta_o^1 - \cos\theta_o}{C(P)}$$

3ème cas : $\theta_o^2 < \Theta_o < \theta_o^3$

$$F(\theta_o) = \int_{\theta_o^1}^{\theta_o^2} \frac{\sin\eta}{C(P)}\, d\eta = \frac{\cos\theta_o^1 - \cos\theta_o^2}{C(P)}$$

4ème cas : $\theta_o^3 < \Theta_o < \theta_o^4$

$$F(\theta_o) = \int_{\theta_o^1}^{\theta_o^2} \frac{\sin\eta}{C(P)}\, d\eta + \int_{\theta_o^3}^{\theta_o} d\eta\, \frac{\sin\eta}{C(P)} = \frac{\cos\theta_o^1 - \cos\theta_o^2 + \cos\theta_o^3 - \cos\theta_o}{C(P)}$$

5ème cas : $\theta_o^4 < \Theta_o$

$$F(\theta_o) = \int_{\theta_o^1}^{\theta_o^2} \frac{\sin}{C(P)}\, d\eta + \int_{\theta_o^3}^{\theta_o^4} \frac{\sin}{C(P)}\, d\eta = 1$$

Aux inégalités sur Θ_o correspondent des inégalités sur la variable aléatoire Y_7 de densité uniforme sur $[0,1]$ qui lui est associée.

1er cas :

$$Y_7 < \frac{\cos\theta_o^1 - \cos\theta_o^2}{C(P)}$$

$$\theta_o = \text{Arcos}\left(\cos\theta_o^1 - Y_6\, C(P)\right)$$

2ème cas :

$$Y_7 > \frac{\cos\theta_o^1 - \cos\theta_o^2}{C(P)}$$

$$\theta_o = \text{Arcos}\left(\cos\theta_o^1 - \cos\theta_o^2 + \cos\theta_o^3 - Y_6\, C(P)\right)$$

Le tirage au hasard de Y_7 permet de choisir θ_o suivant la densité de probabilité $f_P(\theta_o)$ qui dépend du point de la dissociation.

A cet angle θ_o correspond un intervalle de variation de l'angle azimutal ϕ_o des ions collectés :

$$\int_{\phi_o^1(P)}^{\phi_o^2(P)} d\phi$$

qui peut être différent de 2 π. Nous le calculerons au paragraphe suivant.

Nous nous sommes placés dans le cas d'une distribution des axes internucléaires isotrope et donc :

$$\frac{dN}{N} = \frac{d\cos\theta_o}{2} \frac{\int d\phi_o}{2\pi} = \frac{d\cos\theta_o}{C(P)} \frac{C(P)}{2} \frac{\int d\phi_o}{2\pi}$$

θ_o ayant été choisi suivant la densité de probabilité $f_P(\theta_o)$, la probabilité de collection de l'ion A^+ est du fait de la discrimination angulaire :

$$P(\theta_o, P) = \frac{\cos\theta_o^1(P) - \cos\theta_o^2(P) + \cos\theta_o^3(P) - \cos\theta_o^4(P)}{2} \frac{\int_{\theta_o^1(P)}^{\theta_o^2(P)} d\phi_o}{2\pi}$$

La projection sur Ox de la vitesse du fragment A^+ dans la chambre de localisation est :

$$v_x \text{ (ch. local.)} + u\cos\theta_o$$

La traversée du dioptre (U,o) modifie cette vitesse qui devient :

$$v_x(A^+) = \sqrt{\left\{v_x \text{ (ch. local)} + u\cos\theta_o\right\}^2 + \frac{2qU}{m_{A^+}}}$$

L'énergie E^x analysée par le secteur électrostatique est :

$$\frac{1}{2} m_A + v_x^2(A^+)$$

La réponse de l'analyseur à cette énergie discrète est :

$$g(E^x) = P(\theta_o, P)\, e^{-\frac{2\left[E^x - \frac{1}{2} m_A + v_x^2 (A^+)\right]^2}{\left[\frac{1}{2} m_A + v_x^2 (A^+)/R\right]^2}} \Big/ \sqrt{2\pi\left[\frac{1}{2} m_A + v_x^2 (A^+)/R\right]^2}$$

Par des tirages au hasard répétés des différentes variables aléatoires on obtient l'intégration de la réponse $g(E^x)$ de l'analyseur sur les directions et vitesses de l'ion AB^+, l'énergie W et le lieu de la dissociation. Les différentes valeurs de E^x sont atteintes grâce au tirage au hasard de θ_o.

A1 - 2 Diminution du temps de calcul sur ordinateur par la détermination des intervalles de variation des angles θ_o et φ_o.

Les calculs de Monte-Carlo sont très séduisants par la facilité de leur mise en oeuvre mais les temps de calcul sur ordinateur sont longs quand on ne restreint pas les intervalles de variation des variables aléatoires. Un exemple typique est le calcul du nombre π qui s'obtient à partir du rapport de la surface d'un cercle de rayon R à celle d'un carré de même centre de symétrie. Des tirages aléatoires de la distance r au centre du cercle détermine les rapports de surfaces. Le calcul le plus rapide s'obtient avec un carré de côté 2R.

Les angles θ_o et φ_o d'émission , dans le référentiel du centre de masse, des ions fragments qui seront collectés ne varient pas dans les intervalles $[0,\pi]$et $[0,2\pi]$: le système de discrimination angulaire sélectionne des intervalles de variation de θ_o et φ_o qui dépendent du lieu de la dissociation et des énergies W libérées.

A1 - 21 - Le système de discrimination angulaire a la symétrie de révolution

Quand les trois diaphragmes sont circulaires, le système de discrimination angulaire possède un axe de révolution : Ox. On simplifie les calculs en ne considérant que les ions métastables dont la direction de vol appartient au demi-plan (Oxy, $y > 0$). Le point P de la dissociation a alors pour coordonnées : $(x_p, x_p > 0, 0)$.

a - Calcul des intervalles de variation de θ_o :

Soit α l'angle de la direction de vol d'ions fragments collectés avec l'axe de l'appareil. Les valeurs extremum α_1 et α_2 de α se déterminent dans le plan Oxy. La figure A1-1 est dessinée dans ce plan. M_1 et M_2 sont les extrémités du diaphragme d'entrée de l'analyseur. Quand la chambre de localisation est reliée à la masse, on a :

$$\alpha_1 = \text{Arctg} \frac{R_3 - y_P}{D_{2,3} - x_P}$$

$$\alpha_2 = - \text{Arctg} \frac{R_3 + y_P}{D_{2,3} - x_P}$$

$D_{2,3}$ est la distance du deuxième au troisième diaphragme de discrimination angulaire.

Quand la chambre de localisation est portée au potentiel U, il faut faire intervenir l'effet du dioptre plan (U,0). Son indice n varie avec l'énergie des ions fragments c'est-à-dire avec θ_o :

$$n = \sqrt{1 + \frac{qU}{\frac{1}{2} m_A + (v_x(\text{ch.local.}) + u \cos\theta_o)^2}}$$

La valeur de U réalisant la séparation énergétique des ions fragments formés dans la chambre de localisation et des ions fragments formés dans le reste de l'appareil est déterminée par la relation (4). Pour cette valeur de U, n peut être pris égal à :

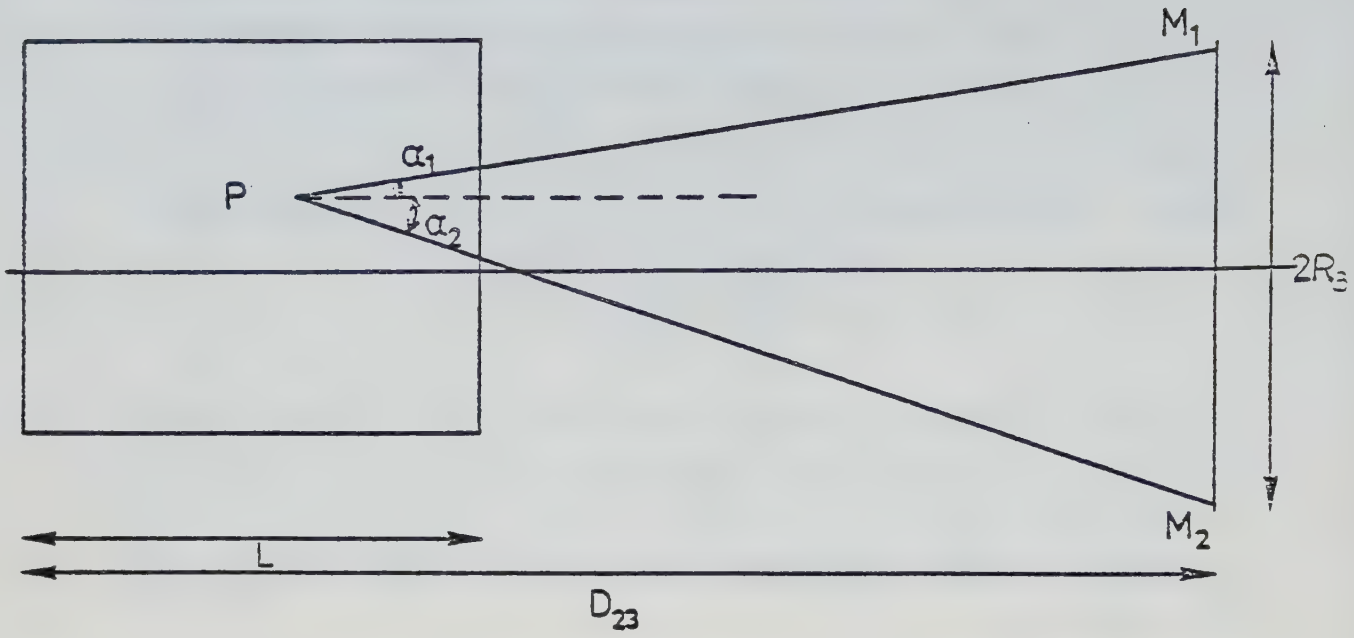
$$n = \sqrt{1 + \frac{qU}{\frac{1}{2} m_A + v_x^2 (\text{ch. local.})}} \qquad \text{(A1 - 3)}$$

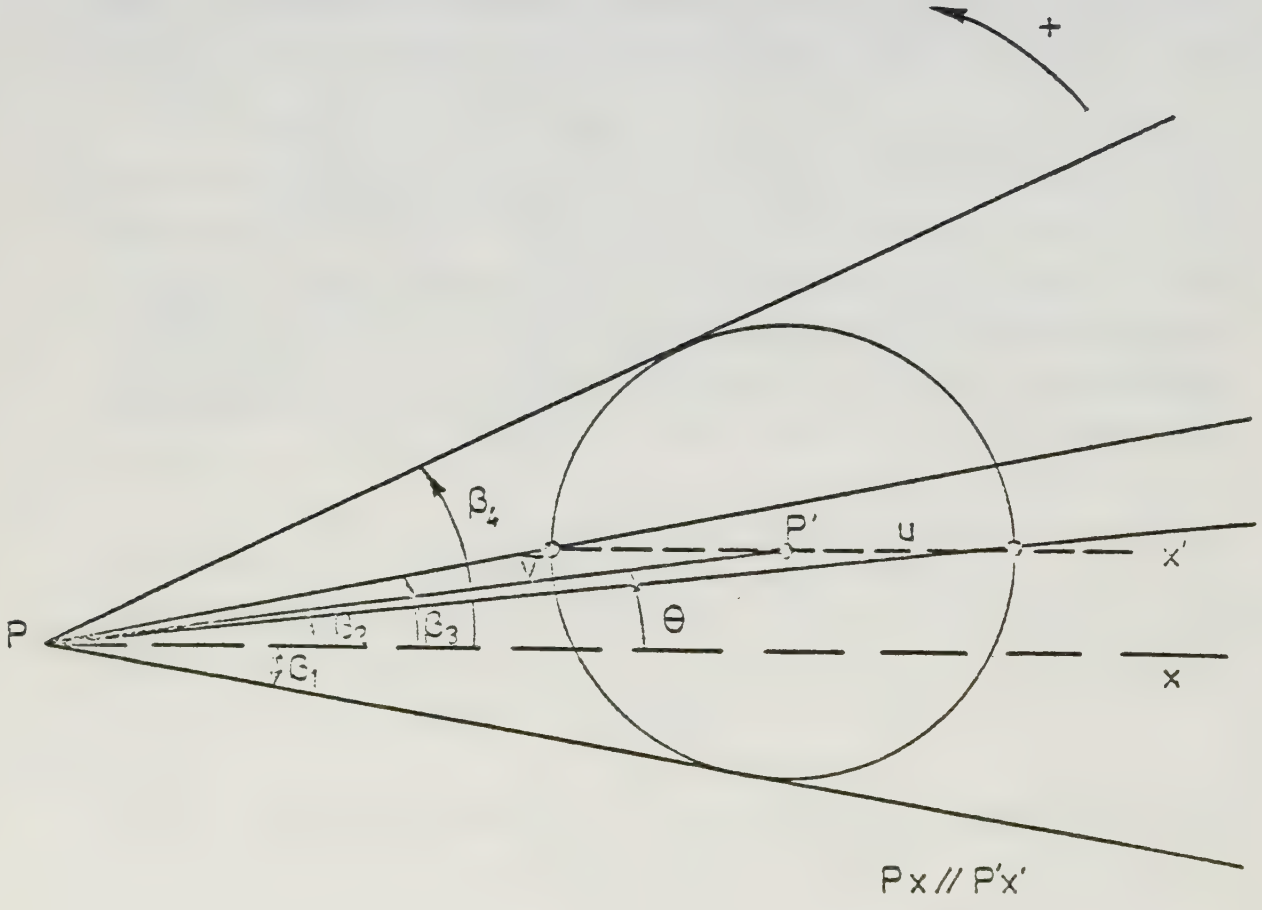
On a alors :

$$\alpha_1 = \text{Arctg} \frac{R_3 - y_P}{L - x_P + \frac{D_{23} - L}{n}}$$

$$\alpha_2 = - \text{Arctg} \frac{R_3 + y_P}{L - x_P + \frac{D_{23} - L}{n}}$$

La vitesse totale des ions fragments est la somme de leur vitesse $\vec{u}$ dans le référentiel du centre de masse et de la vitesse $\vec{v}$ des ions métastable . Soit β l'angle de $\vec{v} + \vec{u}$ avec Ox. La figure A1-1





DEFINITION DES ANGLES

définit les quatre valeurs limites de β :

$$\beta_1 = -\text{Arcsin}\ \frac{u}{v\ (\text{ch.local.})} + \theta$$

$$\beta_2 = \text{Arctg}\ \frac{v\ (\text{ch.local.})\ \sin\theta}{v_x(\text{ch.local}) + u}$$

$$\beta_3 = \text{Arctg}\ \frac{v\ (\text{ch.local.})\ \sin\theta}{v_x(\text{ch.local.}) - u}$$

$$\beta_4 = \text{Arctg}\ \frac{u}{v\ (\text{ch. local.})} + \theta$$

La comparaison de α_1 et de β_1, β_2, β_3 permet la détermination de θ_o^1 et θ_o^4. Pour simplifier les notations, nous avons remplacé v (ch. local.) par v.

$\beta_3 < \alpha_1$

$$\theta_o^1 = 0$$

$$\theta_o^4 = \pi$$

$\beta_2 < \alpha_1 < \beta_3$

$$\theta_o^1 = 0$$

$$\begin{cases} \alpha_1 > \theta: \ \theta_o^4 = -\text{Arcos}\left(-\frac{v}{u}\sin^2(\theta-\alpha_1) - \cos(\theta-\alpha_1)\sqrt{1-\left(\frac{v}{u}\sin(\theta-\alpha_1)\right)^2}\right) - \theta + 2\pi \\ \alpha_1 < \theta: \ \theta_o^4 = \text{Arcos}\left(-\frac{v}{u}\sin^2(\theta-\alpha_1) - \cos(\theta-\alpha_1)\sqrt{1-\frac{v}{u}\sin(\theta-\alpha_1)^2}\right) - \theta \end{cases}$$

$\beta_1 < \alpha_1 < \beta_2$.

$$\theta_o^1 = \text{Arcos}\left(-\frac{v}{u}\sin^2(\theta-\alpha_1) + \cos(\theta-\alpha_1)\sqrt{1-\left(\frac{v}{u}\sin(\theta-\alpha_1)\right)^2}\right) - \theta$$

$$\theta_o^4 = \text{Arcos}\left(-\frac{v}{u}\sin^2(\theta-\alpha_1) - \cos(\theta-\alpha_1)\sqrt{1-\left(\frac{v}{u}\sin(\theta-\alpha_1)\right)^2}\right) - \theta$$

$\alpha_1 < \beta_1$: quand cette inégalité est vérifiée, aucun ion fragment n'est collecté.

La comparaison de α_2 et de β_1 permet la détermination de θ_o^2 et θ_o^3 .

$\beta_1 < \alpha_2$

$$\theta_o^2 = \text{Arcos}\left(-\frac{v}{u}\sin^2(\theta-\alpha_2) + \cos(\theta-\alpha_2)\sqrt{1-\left(\frac{v}{u}\sin(\theta-\alpha_2)\right)}\right) - \theta$$

$$\theta_o^3 = \text{Arcos}\left(-\frac{v}{u}\sin^2(\theta-\alpha_2) - \cos(\theta-\alpha_2)\sqrt{1-\left(\frac{v}{u}\sin(\theta-\alpha_2)\right)}\right) - \theta$$

$\alpha_2 < \beta_1$

Il n'y a pas de séparation des ions fragments émis vers l'avant ou vers l'arrière. On peut écrire :

$$\theta_o^2 = \theta_o^3 = \text{cte}$$

b - Calcul de $\int_{\phi_o(P)}^{\phi_o^2(P)} d\phi_o$:

L'angle θ_o a été choisi dans l'un des deux intervalles définis précédemment. Les points d'impact des ions fragments A^+ de vitesse u et de direction (θ_o fixe, ϕ_o quelconque) sur le plan du diaphragme d'entrée de l'analyseur consituent un cercle C de rayon R_c et de centre(Y_c, Z_c=0) :

$$R_c = \frac{u\sin\theta_o}{v_x + u_x}\left\{L - x_P + \frac{D_{2,3} - L}{\sqrt{1 + \frac{qU}{\frac{1}{2}m_A + (v_x + u_x)^2}}}\right\}$$

$$Y_c = Y_P + \left\{L - x_P + \frac{D_{2,3} - L}{\sqrt{1 + \frac{qU}{\frac{1}{2}m_A + (v_x + u_x)^2}}}\right\}\frac{v\sin\theta}{v_x + u_x}$$

Il faut trouver la portion d'arc du cercle C intérieure au diaphragme d'entrée de l'analyseur.

1er cas : le cercle C est intérieur au cercle diaphragme si

$$\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} + R_c < R_3$$

alors $\int d\phi_0 = 0$

2ème cas : le cercle C coupe le cercle diaphragme en deux points 1 (Y_1, Z_1) et 2 (Y_2, Z_2) si :

$$\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} + R_c > R_3$$

et $$\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} - R_c < R_3$$

On a :

$$Y1 = \frac{\left\{ Y_c \left(R_3^2 + Y_c^2 + Z_c^2 - R_c^2\right) - \sqrt{Y_c^2 \left(R_3^2 + Y_c^2 + Z_c^2 - R_c^2\right) - \left(Z_c^2 + Y_c^2\right) \left\{\left(R_3^2 + Y_c^2 + Z_c^2 - R_c^2\right)^2 - 4 R_3^2 Z_c^2\right\}} \right\}}{2 \left(Z_c^2 + Y_c^2\right)} \qquad (A1 - 4)$$

L'expression de Y2 s'obtient à partir de celle de Y1 en remplaçant le signe négatif positionné devant la racine carrée par un signe positif. Les valeurs de Z1 et Z2 s'obtiennent à partir de celles de Y1 et Y2 par une relation du type :

$$Z = \frac{R_3^2 + Y_c^2 + Z_c^2 - R_c^2 - 2\, Y\, Y_c}{2\, Z_c} \qquad (A1 - 5)$$

Nous avons choisi Y1 supérieur à Y2.

$\int d\phi_0$ est la portion d'arc du cercle C de centre (Y_c, Z_c) et de rayon R_c comprise entre les points 1 et 2 :

$$\int d\phi_0 = 2 \operatorname{Arcos} \frac{\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} - \frac{1}{2} \sqrt{(Y1 + Y2)^2 + (Z1 + Z2)^2}}{R_c}$$

3ème cas : Le cercle C est extérieur au cercle diaphragme

si : $\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} - R_c > R_3$

alors : $\int d\phi_o = 0$

A1 - 22 La fente d'entrée du secteur électrostatique croise le dernier diaphragme circulaire.

Quand la fente d'entrée du secteur électrostatique croise le dernier diaphragme circulaire, le système de discrimination angulaire ne possède plus qu'une symétrie dans la réflexion par rapport aux plans horizontaux et verticaux. Il suffit de considérer les trajectoires des ions métastables dans le quart d'espace ($y > 0$, $z > 0$). La dissociation s'effectue au point P (x_p , $y_p > 0$, $z_p > 0$) . Le calcul se déroule comme précédemment.

a- calcul des intervalles de variation de θ_o.

Soit P'' la projection du point P de la dissociation sur le plan du troisième diaphragme, parallèlement à l'axe Ox de l'appareil. Les valeurs extremum α_1 et α_2 de α sont définies par leurs tangentes. $tg\,\alpha_1$ ($tg\alpha_2$) est le rapport de la plus grande (petite) distance de P" au bord du diaphragme à la distance de P au plan du diaphragme corrigée par l'indice du dioptre (U,o).

calcul de α_2 :

La plus grande distance de P" au bord de la fente est :

$$DL2 = \sqrt{(y_p + F_3)^2 + (z_p + \sqrt{R_3^2 - F_3^2})}$$

Soit DL4 la plus grande distance de P" au bord du diaphragme circulaire. Si y_p est nul :

$$DL4 = R_3 + z_p$$

Si y_p n'est pas nul :

$$DL4 = \sqrt{\left(y_p + \frac{R_3}{\sqrt{1 + (z_p/y_p)^2}}\right)^2 + \left(z_p + \frac{R_3\ z_p/y_p}{1 + (z_p/y_p)^2}\right)}$$

On en déduit la valeur de la plus grande distance de P" au bord du diaphragme :

DL24 = SUP (DL2, DL4)

et la valeur de l'angle α_2 :

$$\alpha_2 = - \text{artg} \frac{DL24}{L - x_p + (D_{23} - L) / n}$$

où l'indice n est défini par la relation Al- 3.

calcul de α_1

L'expression de DL1, plus petite distance de P" au bord de la fente, est différente suivant que z_p est plus petit ou plus grand que la coordonnée z du point d'intersection de la fente et du diaphragme circulaire.

Si $z_p < \sqrt{R_3^2 - F_3^2}$ $\qquad DL1 = |F_3 - y_p|$

Si $z_p > \sqrt{R_3^2 - F_3^2}$ $\qquad DL1 = \sqrt{(y_p - F_3)^2 + (z_p - \sqrt{R_3^2 - F_3^2})}$

Si y_p est nul la plus petite distance de P" au bord du diaphragme circulaire , DL3 vaut

$$DL3 = | R_3 - y_p |.$$

Quand y_p n'est pas nul,

$$DL3 = \left(y_p - \frac{R_3}{\sqrt{1 + (z_p/y_p)^2}} \right)^2 + \left(z_p - \frac{R_3 \, z_p/y_p}{\sqrt{1 + (z_p/y_p)^2}} \right)^2$$

DL13, plus petite distance de P" au bord du diaphragme est :

DL13 = INF (DL1, DL3)

Le signe de α_1 dépend de la position de P" par rapport au diaphragme. Quand P" est intérieur au diaphragme ($-F_3 < y_p < F_3$ et $y_p^2 + z_p^2 < R_3^2$) α_1 est positif.

$$\alpha_1 = \text{Arctg} \frac{DL13}{L - x_p + (D_{23} - L)/ n}$$

En cas contraire α_1 est négatif :

$$\alpha_1 = - \text{Artg} \frac{DL13}{L - x_p + (D_{23} - L)/n}$$

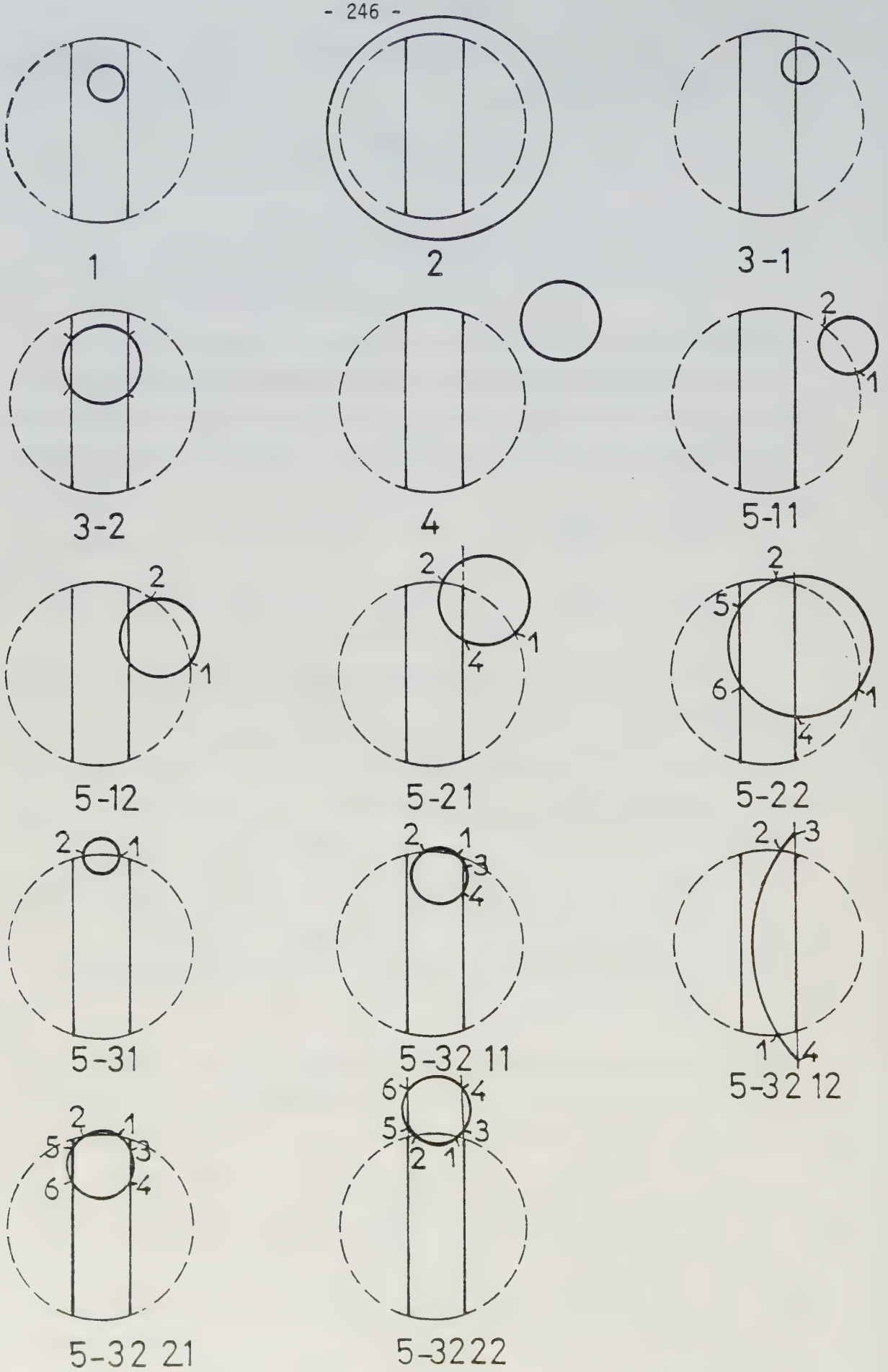


Figure A1-2: On a représenté l'intersection du troisième diaphragme circulaire avec la fente d'entrée du secteur électrostatique. Le cercle de taille variable dessiné avec un trait plus épais est le cercle C.

Les intervalles de variation de l'angle θ_o, angle polaire qui repère la direction d'émission du fragment chargé dans le référentiel du centre de masse, sont obtenus comme dans le cas précédent en fonction des angles α_1 et α_2 et du rapport v/u des vitesses des ions parents et fragments.

On choisit alors θ_o dans l'union des deux intervalles $\left[\theta_o^1(P), \theta_o^2(P)\right]$, $\left[\theta_o^3(P), \theta_o^4(P)\right]$ suivant la densité de probabilité $f_P(\theta_o)$.

b - Calcul de l'intégrale $\int d\phi_o$ sur les valeurs accessibles de ϕ_o.

L'angle θ_o a été choisi dans l'un des deux intervalles $\left[\theta_o^1(P), \theta_o^2(P)\right]$, $\left[\theta_o^3(P), \theta_o^4(P)\right]$. Les points d'impact des fragments A^+ de vitesse u et de direction (θ_o fixé, ϕ_o quelconque) sur le plan du dernier diaphragme forment un cercle de rayon R_c et de centre (y_c, z_c) :

$$R_c = \frac{u \sin\theta_o}{v_x + u_x} \left[L - x_P + \frac{D_{2,3} - L}{\sqrt{1 + \frac{qU}{\frac{1}{2} m_{A^+} (v_x + u_x)^2}}} \right]$$

$$Y_c = y_P + \left[L - x_P + \frac{D_{2\,3} - L}{\sqrt{1 + \frac{qU}{\frac{1}{2} m_{A^+} (v_x + u_x)^2}}} \right] \frac{v_y}{v_x + u_x}$$

$$Z_c = z_P + \left[L - x_P + \frac{D_{2\,3} - L}{\sqrt{1 + \frac{qU}{\frac{1}{2} m_{A^+} (v_x + u_x)^2}}} \right] \frac{v_z}{v_x + u_x}$$

Il faut trouver la portion d'arc de ce cercle C intérieure au diaphragme d'entrée de l'analyseur qui est ici un trou circulaire croisé avec une fente. Le tableau suivant rassemble les valeurs de $\int d\phi_o$ dans les cinq cas de position du cercle C par rapport au cercle et à la fente diaphragme (figure A1-2).

Cas 1 : le cercle C est intérieur au diaphragme	$R_c + \sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} < R_3$ $Y_c + R_c < F_3$	$\int d\phi_o = 2\pi$
Cas 2 : le cercle C englobe le diaphragme	$R_c + \sqrt{\ \ ^2_c + \ \ ^2_c} > R_3$	$\int d\phi_o = 0$
Cas 3 : le cercle C, intérieur au cercle diaphragme coupe la fente	$Y_c + R_c > F_3$	
31 - en deux points	$Y_c - R_c > -F_3$	$\int d\phi_o = 2 \text{ Arcos } \frac{Y_c - F_3}{R_c}$
32 - en quatre points	$Y_c - R_c < -F_3$	$\int d\phi_o = 2 \text{ Arcos } \frac{Y_c - F_3}{R_c} \text{ Arcos } \frac{Y_c - F_3}{R_c}$
Cas 4 : le cercle C est extérieur au diaphragme	$R_c + \sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} > R_3$ $-R_c + \sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} > -R_3$ $\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} - R_c > R_3$	$\int d\phi_o = 0$
Cas 5 : le cercle C coupe le cercle diaphragme en deux points.	la complexité de ce cas nous conduit à le traiter séparément.	

Dans le dernier cas, le cercle C coupe le cercle diaphragme aux points 1 et 2. Les relations (A1-4) et (A1-5) donnent leurs coordonnées (Y1, Z1) et (Y2,Z2). La portion d'arc du cercle C intérieure du cercle diaphragme et comprise entre deux points i et j interviendra plusieurs fois. Donnons en l'expression :

$$\int_i^j d\varphi_o = 2 \text{ Arcos } \frac{\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} - \frac{1}{2}\sqrt{(Y_i + Y_j)^2 + (Z_i + Z_j)^2}}{R_c} \qquad (A1 - 6)$$

On distingue trois cas principaux suivant les positions respectives des points 1 et 2 par rapport à la fente.

Cas 5-1 Les points 1 et 2 sont à droite de la fente ($F_3 < yI1$)

5 - 11 Le cercle ne coupe pas la fente

$$Y_c - R_c > F_3 \qquad \int d\phi_o = 0$$

---

5 - 12 le cercle coupe le bord droit de la fente

$$Y_c - R_c < F_3 \qquad \int d\phi_o = 2 \text{ Arcos } \frac{Y_c - F_3}{R_c}$$

Cas 5-2 Les points 1 et 2 encadrent le bord droit de la fente

$$-F_3 < YI_1 < F_3 < YI_2$$

---

5 - 21 Le cercle C ne coupe pas le bord gauche de la fente

$$Y_c - R_c > -F_3$$

Les coordonnées du point 4 intersection du cercle C avec la fente sont :

$$YI_4 = F_3$$

$$ZI_4 = Zc - \sqrt{Rc^2 - (F_3 - Y_c)^2}$$

$\int d\phi_o$ = arc du cercle C delimité par les points 2 et 4 et intérieur au diaphragme (voir relation A1 - 6).

---

5 - 22 Le cercle C coupe le bord gauche de la fente

Les coordonnées des intersections 4, 5 et 6 du cercle C avec la fente sont :

$$YI_4 = F_3$$

$$ZI_4 = Z_c - \sqrt{R_c^2 - (F_3 - Y_c)^2}$$

$$YI_5 = -F_3$$

$$ZI_5 = Z_c + \sqrt{R_c^2 - (F_3 + Y_c)^2}$$

$$YI_6 = -F_3$$

$$ZI_6 = Z_c - \sqrt{R_c^2 - (F_3 + Y_c)^2}$$

$d\phi_o$ = arc du cercle C délimité par les points 2 et 5 et intérieur au diaphragme + " " " " " " 6 et 4 " " " "

(Voir relation A1-6).

Cas 5-3 Les points 1 et 2 sont intérieurs à la fente $Y_1 < F_3$ et $Y_2 < F_3$

5 - 31 Le cercle ne coupe pas la fente

$$Y_c + R_c < F_3$$

$$\int d\phi_o = 2 \text{ Arcos } \frac{\sqrt{Y_c^2 + Z_c^2} - \frac{1}{2}\sqrt{(Y_1 + Y_2)^2 + (Z_1 + Z_2)^2}}{R_c}$$

5 - 32 Le cercle coupe le bord droit de la fente en deux points 3 et 4 :

$$Y_c + R_c > F_3$$

5- 321 sans couper le bord gauche de la fente $Y_c + R_c > - F_3$

5 - 3211 les points 3 et 4 sont intérieurs au diaphragme circulaire

$$F_3^2 + (z_c + R_c^2 - (Y_c - F_3)^2 < R_3^2$$

$$\int d\phi_o = 2 \text{ Arcos } \frac{\sqrt{Y_c^2 + {}^{2}_{c} - \frac{1}{2}\sqrt{(Y_1 + Y_2)^2 (Z_1 + Z_2)^2}}}{R_c} - 2 \text{ Arcos } \frac{F_3 - Y_c}{R_c}$$

5-3212 les points 3 et 4 sont extérieurs au diaphragme circulaire

$$(F_3^2 + (Z_c + \sqrt{R_c^2 - (Y_c - F_3)^2})^2 > R_3^2$$

$$\int d\phi_o = 2 \text{ Arcos } \frac{\sqrt{Y_c^2 + r_c^2} - \frac{1}{2}\sqrt{(Y_1 + Y_2)^2 + (Z_1 + Z_2)^2}}{R_c}$$

5-322 en coupant aussi le bord gauche de la fente en deux points 5 et 6

$$Y_c - R_c < - F_3$$

5-3221 les points 3 et 4 sont intérieurs au diaphragme circulaire

$$\sqrt{Y_3^2 + Z_3^2} < R_3 \qquad \text{et} \qquad \sqrt{Y_4^2 + Z_4^2} < R_3$$

$\int d\phi_o$ = somme des arcs du cercle C intérieurs au cercle diaphragme et délimités par les points 3 et 1, 2 et 5, 6 et 4 (voir la relation A1-6)

5 - 3222 Les points 3 et 4 sont extérieurs au diaphragme circulaire.

$\int d\phi_0$ = arc du cercle C intérieur au cercle diaphragme délimité par les points 1 et 2 (voir la relation A1-6).

A1-3 Diminution du temps de calcul sur ordinateur par l'utilisation d'une séquence de Halton "dispersée".

L'incertitude sur le résultat d'un calcul Monte Carlo décroit avec le nombre N de tirages des variables aléatoires en $1/\sqrt{N}$. Des méthodes "Quasi Monte-Carlo" utilisent, au lieu de la suite de nombres aléatoires uniformément distribués sur l'intervalle $[0, 1]$, une séquence de Halton. L'incertitude décroit alors plus rapidement en $(\text{Log } N)^k / N$. Les séquences de Halton "dispersées" donnent une convergence encore plus rapide /148,149/.

Nous avons remplacé la suite de nombres aléatoires uniformément distribués sur l'intervalle $[0,1]$ par des séquences de Halton dispersées /149/. Le tableau A1 donne les hauteurs et les positions d'une raie de prédissociation calculées par chacune des deux méthodes avec un nombre de tirages décroissant. On obtient avec la méthode quasi Monte-Carlo les valeurs exactes des hauteurs et des positions des raies à partir d'un nombre de tirages plus faible et donc d'un temps de calcul plus court bien que le calcul d'une trajectoire individuelle soit plus long. Les hauteurs des raies calculées par la méthode Monte-Carlo classique s'éloignent alors de 23% de leur valeur exacte ; l'incertitude sur leur position est de 2%.

Méthode utilisée	nb de tirages	Position du max de la raie	Hauteur de la raie ramenée à 10.000 tirages	total	Temps de calcul du tirage des variables aléatoires
Monte-Carlo (Huni (-1))	10.000	41	6.0	38 s	11 152 s
	5.000	41	5.7	30 s	5.489 s
	500	42.43	4.6	25 s	0.558 s
Quasi-Monte Carlo (séquence de Halton secouée)	10.000	41	5.6	38 s	13.697
	5.000	41	5.8	30 s	6.754
	500	41.42	6.0	25 s	0.818

Tableau A1 : Rapidités comparées des méthodes Monte-Carlo et Quasi Monte-Carlo.

ANNEXE 2

DENSITE D'ETATS ET NORMALISATION DES FONCTIONS D'ONDES CONTINUES D'UNE MOLECULE.

L'état électronique d'une molécule diatomique est caractérisé par un spectre discret d'énergie vibrationnelle E_n (n est fini) et par un spectre continu. Les fonctions propres associées ψ_n, ψ_E forment une base vérifiant les relations d'orthonormalisation et de fermeture.

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = \delta_{n\,m}$$

$$\langle \psi_E | \psi_E \rangle = \delta(E - E')$$

$$\sum_n \psi_n(R)\, \psi_n^*(R') + \int dE\, \psi_E(R)\psi_E^*(R') = \delta(R - R')$$

Les fonctions d'onde discrètes , de carré sommable sont normalisables . Il n'en est pas de même pour celles du continuum dont on doit d'autre part déterminer la densité d'états. Ces deux problèmes peuvent être résolus conjointement de la façon suivante.

On suppose le système enfermé dans une grande boite de Longueur L que l'on fera tendre vers l'infini. Un ensemble d'états discrets, normalisables peut alors être obtenu en imposant des conditions aux limites appropriées. Par exemple, pour une boite physique la fonction d'onde devrait s'annuler sur les murs. Mais des états ainsi définis ne seraient pas desétats de quantité de mouvement définie même quand $L \to \infty$, car des états de quantité de mouvement défini ne s'annulent jamais. On introduit par un procédé purement mathématique, la condition de périodicité

$$\psi(x_o + L) = \psi(x_o)$$

où les murs de la boite sont aux abscisses x_o et $x_o + L$. Elle est appelée condition aux limites périodique.

Supposons tout d'abord la particule relative, représentant le mouvement interne de la molécule, libre. Sa fonction d'onde est :

$$\exp\ i\sqrt{2mE}\ x/\hbar$$

la condition de périodicité s'écrit :

$$\exp\left[i\sqrt{2mE}\,(x_o + L)\,\hbar\right] = \exp\left[i\sqrt{2mE}\ x_o/\hbar\right]$$

et donc

$$\sqrt{2mE}\ \ L/\hbar = 2n\pi \qquad\qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

La fonction d'onde des états normalisés est donc

$$\psi_E = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left[i \sqrt{2\,mE}\; x/\hbar \right] \qquad \text{(A2-1)}$$

avec $\sqrt{2\,mE} = p = \dfrac{2\,n\pi\hbar}{L}$ $\qquad n = 0\ ,\ \pm 1\ ,\ \pm 2, \qquad$ (A2-2)

Quand L devient de plus en plus grand, les états deviennent de plus en plus rapprochés et à la limite ils deviennent les états d'une particule libre de quantité de mouvement bien définie. Ceci justifie donc l'introduction de la condition aux limites périodique.

Evaluons la densité d'états . C'est le nombre d'états dont l'énergie est comprise entre E et E + dE. A partir de l'équation (A2-2) on trouve que le nombre total de particules dont l'énergie est inférieure ou égale à 1 est 2 n + 1. Exprimant n en fonction de E on trouve

$$N(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{2\,mE} + 1$$

Soit $\Delta N = N(E + \Delta E) - N(E)$
par définition de la densité d'états

$$\Delta N = \rho(E)\, \Delta E$$

En négligeant les termes d'ordre supérieur on obtient

$$\rho(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2\,m}{E}}$$

La présence d'un potentiel dans lequel s'effectue le mouvement de la particule relative introduit un déphasage $\delta(E)$ de la fonction d'onde par rapport au cas de la particule libre. La condition de périodicité s'écrit :

$$\exp\left[i \sqrt{2\,mE}\; (x_o + L)/\hbar + \delta(E) \right] = \exp\left(ikx_o/\hbar\right)$$

On en déduit :

$$\rho(E) = \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{E}} + \frac{1}{\pi} \frac{d\,\delta(E)}{dE}$$

Le premier terme est celui obtenu précédemment ; le second est négligé.

ANNEXE 3

RAPPEL SUCCINCT SUR LES DUREES DE VIE RADIATIVES DES IONS MOLECULAIRES.

Les ions diatomiques possèdent une symétrie cylindrique. Leurs états électroniques sont le plus souvent classés suivant la valeur absolue Λ de la projection du moment cinétique des électrons sur l'axe internucléaire et suivant le spin total S des électrons. Quand la projection Λ est nulle, on distingue les états Σ^+, à fonction d'onde symétrique dans la réflexion par rapport à un plan quelconque contenant l'axe internucléaire, des états Σ^- à fonction d'onde antisymétrique. Les états électroniques des molécules homonucléaires qui possèdent un centre de symétrie sont pairs (g) ou impairs (u). La désactivation radiative la plus rapide d'une molécule s'effectue par transition dipolaire électrique. L'opérateur moment dipolaire électrique est impair dans la changement de signe des coordonnées des électrons et des noyaux et indépendant du spin électronique. On déduit de son expression les règles de sélection :

$u \longleftrightarrow g$ $\qquad$ $u \not\longleftrightarrow g$

$\Delta S = 0$

$\Delta\Lambda = 0 , \pm 1$

$\Sigma^+ \longleftrightarrow \Sigma^-$ $\qquad$ $\Sigma^- \longleftrightarrow \Sigma^-$ $\qquad$ $\Sigma \overset{+}{\not\longleftrightarrow} \Sigma^-$

La probabilité de désexcitation radiative du niveau vibrationnel v' de l'état électronique i vers l'état électronique f s'écrit, avec certaines approximations, comme la somme des probabilités de désexcitation radiative vers les différents niveaux vibrationnels v" de l'état f

$$\Gamma_{rad} \sim \sum_{fv"<iv'} \left(h_\nu \; {}_{iv', fv"} \right)^3 \; q_{v'v"} \; M_e^{if}\left(\overline{r}_{v',v"} \right)^2$$

La probabilité Γ_{rad} est proportionnelle :

- au cube de l'écart énergétique entre les niveaux v' et v", $h_\nu \; {}_{iv',fv"}$;
- au recouvrement Franck Condon $q_{v'v"}$ des fonctions d'onde vibrationnelles des niveaux v' et v" ;
- au moment de transition électronique M_e^{if} pris à la distance internucléaire $\overline{r}_{v'v"}$.

La distance moyenne $\overline{r}_{v'v''}$ est définie par :

$$\overline{r}_{v'v''} = \langle iv' | R | fv'' \rangle / \sqrt{q_{v'v''}}$$

Le moment de transition électronique , M_e ($\overline{r}_{v'v''}$) est l'élement de matrice de l'opérateur dipolaire électrique entre les fonctions d'onde vibrationnelles initiales et finales. Il n'est non nul que pour des états de même spin S et de même projection de spin Σ . Ses valeurs sont élevées quand la modification de la répartition des charges électriques lors de la désexcitation de la molécule est importante et en particulier quand l'électron "saute" d'une orbitale liante à l'orbitale antiliante correspondante soit pour des transitions du type $1\sigma_g \rightarrow 1\sigma_u$ et $1\pi_g \rightarrow 1\pi_u$. Ces transitions sont appelées de transfert de charge par Mulliken. Quand les règles de sélection des transitions dipolaires électriques interdisent la désactivation radiative d'un niveau, celui-ci peut radier par l'intermédiaire de son couplage à un troisième état ou par transition quadrupolaire ce qui donne lieu à d'autres règles de transition optique.

REFERENCES

a F.W. ASTON
Proc. Cambridge Phil. Soc. 19, 317 (1920)

b P.G. FOURNIER
Colloques Internationaux du CNRS 217, 12 (1973)

c J.H. BEYNON, A.E. FONTAINE
Instrument Review, 470 (1967)

d D.C. Mc GILVERY, J.D. MORRISON
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 28, 81 (1978)

1 - J. MOSELEY, J. DURUP
Journal de chimie physique 77, n° 78, p.673 (1980)

2 - H. SCHEINGRABER, C.R. VIDAL
J. Chem. Phys. 66 nb 8,3694 (1977)

E.J. BREFORD , F. ENGELKE Chem. Phys. Lett. 53, 282 (1978)
Chem. Phys. 66, 391 (1982)

3 - a. R. CAMPARGUE
Thèse de doctorat d'Etat - Université Paris VI (1970)
b. Rapport C.E.A. R 4213 - Jets moléculaires (1972)

c. R. CAMPARGUE, A. LEBEHOT, J.C. LEMONIER, D. MARETTE
"Rarefied gas dynamic" edited by Sam B. Fischer
Progress in astronautic and aeronautic Vol 74 (1981)

4 - a. K.R. WILSON
Bull. Am. Phys. Soc. 18, 30 (1973)
b. R.K. SANDER, K. R. WILSON
J. Chem. Phys. 63 nb 10, 4242 (1975)

5 - J. SCHOPMAN, J. LOS
Physica 48, 190 (1970)

6 - D.E. TOLLIVER, G.A. KYRALA, W. WING
Phys. Rev. Lett. 43, 23, 1719 (1979)

7 - A. CARRINGTON, J. BUTTENSHAW
Mol. Phys. 44, n°2, 267 (1981)

8 - J.G. MAAS, N.P.F.B. van ASSELT, J. LOS
Chem. Phys. 8, 37 (1975)

9 - R.G. WILSON, G.R. BREWEN
Ions beams
John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto

10 - M. MENZINGER, L. WÅHLIN
The Review of Scientific Instruments 40, 102 (1969)

11 - G. COMTET
Thèse de 3ème Cycle, Orsay(1977)

12 - Y. BALLU
Communications internes (Saclay).

13 - A.L. HUGUES, V. ROJANSKY
Phys. Rev., 34, 284, (1926)

14 - L. LANDAU, E. LIFCHITZ
Mécanique classique, Moscou (1967)

15 - C.COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, F. LALOË
Mécanique quantique, collection enseignement des sciences, Hermann (1973)

16 - P.G. FOURNIER
Thèse de 3ème Cycle, Orsay (1969)

17 - J. DURUP, P. FOURNIER, D.PHAM
Int. J. Mass Spectrom Ion Phys. 2, 311 (1969)

18 - R. CAUDANO, J.M. DELFOSSE
J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.) 2, 813 (1968)

19 - S.J. ANDERSON
J. Chem. Phys. 60 nb 8, 3278 (1974)

20 - R.I. PRICE, M.J. COATES, J.B. SWAN
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 28, 153 (1978)

21 - S.C. GOH
Aust. J. Phys. 34 1 (1981)

22 - I. DABROWSKI, G. HERZBERG
Trans. N.Y. Acad. Sci. Ser II 38, 14-25 (1977)

23 - J.M. PEEK
Physica 64, 93 (1973)

24 - T.P. STECHER, J.E. MILLIGAN
The Astrophysical Journal 136, nb 1, 1 (1962)

25 - D.R. FLOWER, E. ROUEFF
Astron. Astrophys. 72, 361 (1979)

26 - W. ROBERGE, A. DALGARNO
à publier.

27 - H.P. WEISE, H.U. MITTMANN, A. DING, A. HENGLEIN
Z. Naturforsch A, 26 1112 (1971)

28 - R. LOCHT, J.G. MAAS, N.P.F.B. van ASSELT, J. LOS
Chem. Phys. 15, 179 (1976)

29 - J. BROUARD, G. COMTET, H. FROHLICH, P. FOURNIER
X International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, 1, 570, Paris (1977)

30 - D.E. TOLLIVER, G.A. KYRALA, W.H. WING
Phys. Rev. Lett. 43 nb 23, 1719 (1979)

31 - P. BERNATH, T. AMANO
Phys. Rev. Lett. 48 nb 1, 20 (1982)

32 - H.M. SCHWARTZ J. Chem. Phys. 23, 400 (1959)
M. CANTWELL, Phys. Rev. 101, 1747 (1956)

33 - A.H. SNELL, F. PLEASONTON, H.E. LEMING
J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 112 (1957)

34 - G. GLOCKER and D.L. FULLER
J. Chem. Phys. 1, 886 (1933)

35 - a. T.A. GREEN, H.H. MICHELS, J.C. BROWNE
J. Chem. Phys., 61 (1974)

b. T.A. GREEN, H.H. MICHELS, J.C. BROWNE, M.M. MADSEN,
J. Chem. Phys. 61, (1974) 5186

c. T.A. GREEN, J.C. BROWNE, H.H. MICHELS, M.M. MADSEN,
J. Chem. Phys. 61 (1974) 5198.

36 - L. WOLNIEWICZ
J. Chem. Phys. 43 (1965), 1087

37 - W. KOLOS
Int. Journ. Quant. Chem. and Ion Phys. X, 217 (1976).

38 - W. KOLOS, J.M. PEEK
Chem. Phys. 12, 381 (1976)

39 - J. SCHOPMAN, A.K. BARUA, J. LOS
Phys. Lett. 29A, 112 (1969)

40 - J. SCHOPMAN, J. LOS
Physica 48, 190 (1970)

41 - J.C. HOOVER, J. BAUDON, M. ABIGNOLI, M. BARAT, P. FOURNIER, J. DURUP
Intern. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 4, 137 (1970)

42 - M. SIZUN, J. DURUP
Mol. Phys. 22, 459 (1971)

43 - E.H. MICHELS
J. Chem. Phys. 43, 1087 (1966)

44 - J. SCHOPMAN, P.G. FOURNIER, J. LOS
Physica 63, 518 (1973)

45 - H.E. HELBIG, D.B. MILLIS, L.W. TODD
Phys. Rev. A2, 771 (1970)

46 - SCOTT L. ANDERSON, F.A. HOULE, D. GERLICH and Y.T. LEE
J. Chem. Phys. 75 (5), 2153 (1981)

47 - H. von KOCH, L. FRIEDMAN
J. Chem. Phys. 38 (5), 1115 (1963)

48 - O.J. ORIENT
Chem. Phys. Lett. 52, 264 (1977)

49 - P. LABORIE, J. M. ROCARD, J.A. REES
Sections efficaces électroniques, Coefficients macroscopiques
Dunod - Paris (1968)

50 - P. FOURNIER, C. BENOIT, J. DURUP, R.E. MARCH
C.R. Acad. Sc. Paris, 278, Série B 1039 (1974)

51 - P.G. FOURNIER, G. COMTET, R.W. ODOM, R. LOCHT, J.G. MASS, N.P.F.B. van ASSELT, J. LOS
Chem. Phys. Lett. 40, 170 (1976)

52 - G. GAMOV
Structure of Atomic Nuclei and Nuclear Transformations, Clarendon Press, Oxford (1937)

53 - M.S. CHILD
Molecular Collision Theory (Academic Press - London 1974).

54 - a. M. HELENBERGER, B. LASKOWSKI and E. BRÄNDAS
J. Chem. Phys. 65, 4571 (1976)

b. M. HEHENBERGER
J. Chem. Phys. 67, 1710 (1977)

55 - A. DALGARNO
Advanced Physics 11, 281 (1962)

56 - R.I. PRICE
Molecular Physics 33 (2), 559 (1977)

57 - R.I. PRICE
Chem. Phys. 31, 309 (1978)

58 - R.J. LE ROY, R.B. BERNSTEIN
J. Chem. Phys. 54, 5114 (1971)

59 - R.J. LE ROY, W.K. LIU
J. Chem. Phys. 69 (8), 3622 (1978)

60 - E.R. COHEN, B.H. TAYLOR
J. Phys. Chem. Ref. Data 2, 663 (1973)

61 - D.M. BISHOP, L.M. CHEUNG
J. Mol. Spectr. 75, 462 (1979)

62 - a - voir référence 44
b - P. FOURNIER, G. COMTET
communication privée.

63 - a - J.A. RUTHERFORD, D.A. VROOM
J. Chem. Phys. 58 (10) 4076 (1973)

b - F. SCHNEIDER, U. HAVEMANN, L. ZULICKE, V.PACAK,
K. BIRKINSHAW, Z.HERMAN
Chem. Phys. Lett. 37 (2) 323 (1976)

64 - J. FORT, J. LAUCAGNE, A. PESNELLE, G. WATEL
Phys. Rev. A 14, 659 (1976)
Phys. Rev. A 18, 2063 (1978)

65 - a - R.H. NEYNABER, G.D. MAGNUSON, J.K. LAYTON
J. Chem. Phys. 57, nb 12, 5128 (1972)

b - R.K. PRESTON, J.S. COHEN
J. Chem. Phys. 65 (4) 1589 (1976)

66 - L. LANDAU, E. LIFCHITZ
Mécanique quantique, théorie non relativiste
Editions Mir, Moscou (1967)

67 - R.A. BAIN, J.N. BARDSLEY
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 5, 277 (1972)

68 - D.R. FLOWER, E. ROUEFF
Astron. Astrophys. 72, 361 (1979)

69 - a - J.B. LAUDENSLAGER, W.T. HUNTRESS, M.T. BOWERS
J. Chem. Phys. 61, 4600 (1974)

b - R. MARX, G. MAUCLAIRE, S. FENISTEIN
Chem. Phys. Lett. 33, 357 (1975)

70 - a - J. HEIMEL, R. JOHNSEN, M.A. BIONDI
J. Chem. Phys. 51, 5041 (1969)

b - R. JOHNSON, J.A. MAC DONALD, M.A. BIONDI
J. Chem Phys. 66, 4718 (1977)

71 - T.R. GOVERS, F.C. FEHSENFELD, D.L. ALBRITTON,
P.G. FOURNIER, J. FOURNIER
Chem. Phys. Lett. 26, 134 (1974)

72 - P.R. KEMPER, M.T. BOWERS
Chem. Phys. Lett. 36, 183 (1975)

73 - V.G. ANICICH, J.B. LAUDENSLAGER, W.T. HUNTRESS, J.H. FUTREL
J. Chem. Phys. 67, 10, 4340 (1977)

74 - N.G. ADAMS, D. SMITH
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 9 (8), 1439 (1976)

75 - A.L. SCHMELTEKOPF, E.E. FERGUSON, F.C. FEHSENFELD
J. Chem. Phys. 48, 2966 (1968)

76 - L.G. PIPER, L. GUNDEL, J.E. VELAZCO, D.W. SETSER
J. Chem. Phys. 62, 3883 (1975)

77 - T.R. GOVERS, M. GERARD, G. MAUCLAIRE, R. MARX
Chem. Phys. 23, 411 (1977)

78 - R.F. HOLLAND, W.B. MAIER II
J. Chem. Phys. 55, 1299 (1971)

79 - M. GERARD
Thèse de 3ème Cycle, Orsay (1976)

80 - P. FOURNIER, C.A. van de RUNSTRAAT, T.R. GOVERS, J. SCHOPMAN,
F.J. DE HEER, J. LOS
Chem. Phys. Lett. 9 nb 5, 426 (1971)

81 - T.R. GOVERS, C.A. van de RUNSTRAAT, F.J. de HEER
Chem. Phys. 9, 285 (1975)

82 - M. GERARD-AÏN
Thèse de doctorat d'Etat, Orsay (1982)

83 - J.L. DELCROIX
Banque de données graphyor

84 - J.H. MOORE
Phys. Rev. A 10, nb 2, 724 (1974)

85 - U. THIELMANN, J. KRUTEIN, M. BARAT
J. Phys. B, Atom. Molec. Phys. 13, 4217 (1982

86 - J. FAYETON, A. PERNOT, P. FOURNIER, M. BARAT
Le Journal de Physique , 32, 743 (1971)

87 - F.R. GILMORE
J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer 5, 369 (1965)

88 - D.C. CARTWRIGHT, T.H. DUNNING
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 8, nb 6 L 100 (1975)

89 - L.A. COLLINS, D.C. CARTWRIGHT, W.R. WADT
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, L613 (1980)

90 - K.P. HUBER, G. HERZBERG
Molecular Spectra and Molecular Structure, vol 4
(New York : van Nostrand) 1979

91 - G. HERZBERG
Molecular Spectra and Molecular Structure, vol 3
(New York : van Nostrand) 1966

92 - A.L. ROCHE
Thèse de doctorat d'Etat, Orsay (1976)

93 - A. LOFTHUS, P.H. KRUPENIE
Journal of Physical and Chemical Reference Data
6 , n° 1, 113 (1977)

94 - Journées d'Etude sur l'Interprétation Théorique des Spectres
Electroniques des Molécules Biatomiques, Paris - (1969)

95 - H. LEFEBVRE - BRION
Int. Winter Coll. on Atoms, Molecules and Lasers Triestre (1973)

96 - J. TELLINGHUISEN, D.L. ALBRITTON
Chem. Phys. Lett. 31, nb 1, 91 (1975)

97 - C.A. van de Runstraat, F.J. de HEER, T.R. GOVERS
Chem. Phys. 3, 431 (1974)

98 - P.G. FOURNIER, T.R. GOVERS, C.A. van de RUNSTRAAT, J. SCHOPMAN, J.LOS
Le Journal de Physique 33, 755 (1972)

99 - M. BIZOT-TADJEDDINE
Thèse de doctorat d'Etat , Orsay (1978)

100 - M. LANDAU
Thèse de doctorat d'Etat, Paris VI (1982)

101 - G. PARLANT
Thèse de doctorat d'Etat, Orsay (1982)

102 - E.E. SALPETER
Proc. Phys. Soc.(London) 63 A, 1295 (1950)

103 - GORDON H. DUNN
Phys. Rev. Lett. 8 (2), 62 (1962)

104 - P. FOURNIER
Thèse de doctorat d'Etat, Orsay (1972)

105 - J.M. PEEK
Physical Review 140 (1A) A 12 (1965)

106 - T.A. GREEN, J.M. PEEL
Physical Review, 183 (1), 166 (1969)

107 - D.K. GIBSON, J. LOS, J. SCHOPMAN
Physica 40, 385 (1968)

108 - V.I. GERASIMENKO, Yu.D. OKSYUK
Soviet Physics JETP 21(2), 333 (1965)

109 - T.A. GREEN
Phys. Rev. A 1 (5), 1416 (1970)

110 - J. BAUDON
J. Phys. B : Atom Molec. Phys. 6, 850 (1973)

111 - J. FAYETON, A. PERNOT, P. FOURNIER, M. BARAT
J. Phys. 32, 734 (1971)

112 - A. RUSSEK
Physica 48, 165 (1970)

113 - W. SCHULTZ, B. MEIERJOHANN, W. SEIBT, H. EWARLD
Recent developments in Mass Spectroscopy, Univ. Tokyo Press (1970)

114 - P. FOURNIER, A. PERNOT, J. DURUP
Le Journal de Physique , 32, 533 (1971)

115 - Ionization Potential Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions -
Rapport NSRDS-NBS 26 (1969).

116 - M. COBB et coll.
J. Chem. Phys. 72, 4463 (1980)

117 - F. HOWORKA
J. Chem. Phys. 68, (3), 804 (1978)

118 - J. B. LAUDENSLAGER, W.T. HUNTRESS, M.T. BOWERS
J. Chem. Phys. 61, 4600 (1974)

119 - A.B. RAKSHIT, P. WARNECK
J. Chem. Phys. 73 (6) , 2677 (1980)

120 - D.L. ALBRITTON, Y.A. BUSH, F.C. FEHSENFELD, E.E. FERGUSON, T. R. GOVERS, M. Mc FARLAND, ALL SCHMELTEKOPF.
J. Chem. Phys. 58 (9), 4036 (1973)

121 - William B. MAIER II
J. Chem. Phys. 61 (8), 3459 (1974)

122 - T.F. MORAN, J.B. WILCOX, L.E. ABBEY
J. Chem. Phys. 65, (11) , 4540 (1976).

123 - R. CARBONNEAU, P. MARMET
Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 10, 143 (1972)

124 - W. LINDINGER
J. Chem. Phys. 64 (9), 3720 (1976)

125 - T.F. MORAN, K.J. Mc CANN, M.R. FLANNERY
J. Chem. Phys. 63 (9), 3857 (1975)

126 - H. WANKENNE, E. BOLDUC, P. MARMET
Can. J. Phys. 53 770 (1975)

127 - K. KÖLLMAN
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 17, 261 (1975)

128 - R. LOCHT, J. SCHOPMAN
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 17, 261 (1975)

129 - A. HAMNETT, W. STOLL, C.E. BRION
J. Electron Spectrosc. and Related Phenomena
8, 367 (1976)

130 - J. L. GARDNER et J.A. R. SAMSON
J. Chem. Phys. 62 (4), 1447 (1975)

131 - A.W. POTTS et T.A. WILLIAM
J. Electron. Spectrosc. 3, 3 (1974)

132 - S. KRUMMACHER, V. SCHMIDT, F. WUILLEUMIER
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys. 13, 3993 (1980)

133 - J. SCHIRMER, L. S. CEDERBAUM, W. DOMCKE
Chem. Phys. 26, 149 (1977)

134 - M.F. HERMAN, K.F. FREED
Chem. Phys. 32, 437 (1978)

135 - L. ÅSBRINK, C. FRIDH
Physica Scripta 9, 338 (1974)

136 - P.L. KRONEBUSCH, J. BERKOWITZ
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 22, 283 (1976)

137 - J.E. HESSER
J. Chem. Phys. 48, 2518 (1968)

138 - B. MAIER II, R.F. HOLLAND
J. Chem. Phys. 54, 2693 (1971)

139 - E.W. THULSTRUP, Y. ÖHRN
J. Chem. Phys. 57 (9), 3716 (1972)

140 - D.L. ALBRITTON, A.L. SCHMELTEKOPF, R.N. ZARE
J. Chem. Phys. 71 (8), 3271 (1979)

141 - P.C. COSBY, H. HELM
J. Chem. Phys. 75 (8), 3882 (1981)

142 - M. VOGLER, W. SEIBT
Z. Physik, 210, 337 (1968)
W. SEIBT VI I.C.P.E.A.C. Cambridge (1969)

143 - P. DONG, M. BIZOT
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 10, 227 (1972)

144 - O. EDQVIST, L. ÅSBRINK, E. LINDHOLM
Z. Naturforsch. 26a, 1407 (1971)

145 - H. HOTOP, E. KOLB, J. LORENZEN
J. Electron Spectrosc. Related Phenom. 16, 213 (1979)

146 - T.R. GOVERS, J. SCHOPMAN
Chem. Phys. Lett. 12 (2), 414 (1971)

147 - T.R. GOVERS
Communication privée

148 - E. BRAATEN and G. WELLER
Journal of Computational Physics 33 (n°2), 249, 1979

149 - S. GOURSAUD, M. SIZUN and F. FIQUET-FAYARD
J. Chem. Phys. 65, 5453 (1976)

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

2618

PERMIS D'IMPRIMER

Doctorat D'ETAT

Thèse de SCIENCES PHYSIQUES

Nom COMTET née RIOU

Prénoms GENEVIEVE

Date et lieu de naissance 10 JUILLET 1950 A LANGOGNE (LOZERE)

SUJET :

Thèse : ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE TRANSLATION DES PREDISSOCIATIONS DES IONS MOLECULAIRES HeH^+ ET N_2^+ ET DES DISSOCIATIONS DES IONS N_2^+ ET NO^+ PAR COLLISION SUR UNE CIBLE ATOMIQUE

UNIVERSITÉ PARIS-SUD ★ CENTRE D'ORSAY

Vu et approuvé :

Orsay, le 06 JUILLET 1982

Les Membres du Jury.

JC Lehmann

Jean P. Visel